

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Robert BURTIN

1^{re} THÈSE. — « Étude des propriétés optiques de certains métaux dans l'infrarouge. »

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.
« Effet Mössbauer dans les substances magnétiques. »

Soutenues le 30 mai 1964 devant la Commission d'examen.

MM. FRANÇON	<i>Président</i>
FRIEDEL	} <i>Examineurs</i>
ABELES	

Editions de la Revue d'Optique théorique et instrumentale

3 et 5, boulevard Pasteur — 165, rue de Sèvres

PARIS (15^e)

1966



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552208_0078

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

Nom du Candidat : BURTIN

Prénom : Robert

Date de la soutenance : 30 mai 1964

Numéro d'ordre : Série A, 4293, N° 5144

1

BURTIN (Robert). — Étude des propriétés optiques de certains métaux dans l'infrarouge. — Paris, Editions de la Revue d'Optique, 1966, 40 p., 31 fig.

Th. Sc. Phys. Paris, 1964, Série A, 4293, N° 5144.

2

BURTIN (Robert). — Étude des propriétés optiques de certains métaux dans l'infrarouge. — Paris, Editions de la Revue d'Optique, 1966, 40 p., 31 fig.

Th. Sc. Phys. Paris, 1964, Série A, 4293, N° 5144.

3

BURTIN (Robert). — Étude des propriétés optiques de certains métaux dans l'infrarouge. — Paris, Editions de la Revue d'Optique, 1966, 40 p., 31 fig.

Th. Sc. Phys. Paris, 1964, Série A, 4293, N° 5144.

4

BURTIN (Robert). — Étude des propriétés optiques de certains métaux dans l'infrarouge. — Paris, Editions de la Revue d'Optique, 1966, 40 p., 31 fig.

Th. Sc. Phys. Paris, 1964, Série A, 4293, N° 5144.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Robert BURTIN

1^{re} THÈSE. — « Étude des propriétés optiques de certains métaux dans l'infrarouge. »

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.
« Effet Mössbauer dans les substances magnétiques. »

Soutenues le 30 mai 1964 devant la Commission d'examen.

MM. FRANÇON	<i>Président</i>
FRIEDEL	} <i>Examineurs</i>
ABELÈS	

Editions de la *Revue d'Optique théorique et instrumentale*

3 et 5, boulevard Pasteur — 165, rue de Sèvres

PARIS (15^e)

1966



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen M. ZAMANSKY

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	ULRICH	T	Physiologie végétale appl.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparée.	MARÉCHAL	T	Optique théor. et appl.
GRASSÉ	T	Evolution des êtres organisés.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	CHADEFAUD	T	Botanique.
WYART	T	Minéralogie et Cristal.	M ^{lle} LE BRETON	T	Physiol. de la nutrition.
TEISSIER	T	Zoologie.	LELONG	T	Application de l'analyse à la géométrie.
MANGENOT	T	Biologie Vég. (Orsay).	DEVILLERS	T	Anatomie et Histol. Comp.
AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
MONNIER	T	Physiologie générale.	FRANÇON	T	Physique (S. P. C. N.).
PIVETEAU	T	Paléontologie.	GLANGEAUD	T	Géographie Phys. et Géol.
ROCARD	T	Physique (E. N. S.).	GODEMENT	T	Mathématiques (M. G. P.).
CARTAN	T	Mathématiques (E. N. S.).	PISOT	T	Tech. Mathém. de la Phys.
LAFFITTE	T	Chimie générale.	ROCH	T	Géologie.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.	SCHATZMANN	T	Astrophysique.
COULOMB	T	Physique du Globe.	TERMIER	T	Géologie générale
M ^{lle} COUSIN	T	Biologie animale (S. P. C. N.).	ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	LENNUIER	T	Physique (M. G. P.).
DRACH	T	Zoologie.	RIZET	T	Génétique (Orsay).
KASTLER	T	Physique (E. N. S.).	ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
EPHROSSI	T	Génétique.	M ^{me} TONNELAT	T	Physique théorique.
RIVIÈRE	T	Géologie S. P. C. N. et Sédimentologie (Orsay).	DIXMIER	T	Mathématiques (M. P. C.).
GAUTHERET	T	Biologie Vég. (P. C. B.).	SOUCHAY	T	Chimie générale.
LUCAS R.	T	Recherches Physiques.	AIGRAIN	T	Electrotechnique gén.
THOMAS A.	T	Biologie cellulaire.	BRUSSET	T	Chimie systématique.
ARNULF	T	Optique appliquée.	M. LEVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
MORAND	T	Physique Enseignement.	M ^{me} CHAIX	T	Chimie biologique.
SOLEILLET	T	Physique (P. C. B.).	M ^{me} HUREL-PY	T	Biologie végétale (P. C. B.).
FORTIER	T	Mécanique Exp. des Fluides.	PLAUX	T	Chimie (M. P. C.).
PETIT	T	Biologie maritime.	BRUN	T	Mécanique théorique des fluides.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	LEDERER	T	Chimie biologique (Orsay).
GALLIEN	T	Embryologie.	M ^{me} DUBREIL	T	Mathématiques (Agrég.).
EICHORN	T	Botanique.	M ^{me} LELONG	T	Mathématiques II (E. N. S.).
DE CUGNAC	T	Biologie Vég. (S. P. C. N.).	BELLAIR	T	Géologie (S. P. C. N.).
M ^{lle} CAUCHOIS	T	Chimie Physique.	COTTE	T	Physique électricité.
THÉLIER	T	Physique du Globe.	DUBOIS J. E.	T	Chimie organique.
L'HÉRITIER	T	Biologie Générale (Orsay).	LAMOTTE	T	Zoologie (E. N. S.).
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay).	MICHEL A.	T	Chimie minérale (Orsay)
PONCIN	T	Mécanique générale.	OLMER	T	Energétique générale.
DUBREIL	T	Arithm. et Théorie des Nombres.	ROUAULT	T	Electricité (Orsay).
QUELET	T	Chimie Organique.	GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.	BARCHIEWITZ	T	Chimie Physique.
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.	BROSSEL	T	Physique atomique.
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.	BUSER	T	Physiologie comparée.
JUNG	T	Géologie.	CAMUS	T	Physiol. Végétale (Orsay).
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.	CASTAING	T	Physique II Thermod. Orsay.
WIEMANN	T	Chimie organique et struc.	CURIEN	T	Minéralo. et Cristallog.
JACQUINOT	T	Spectroscopie et Physique céleste (Orsay).	MOYSE	T	Physiologie végét. (Orsay).
VASSY	T	Physique de l'Atmosphère.	NOIROT	T	Evolution des Etres Org.
DESTOUCHES	T	Théories Physiques.	PANNETIER	T	Chimie générale.
AMIEL	T	Chimie générale.	POSSOMPES	T	Zoologie.
HOCART	T	Minéralogie et Cristallog.	PULLMANN	T	Chimie quantique.
J. P. MATHIEU	T	Physique Optique.	TEILLAC	T	Physique Nucl. et Radioactivité (Orsay).
COUTEAUX	T	Cytologie.	TONNELAT	T	Biol. Physico-chim. (Orsay).
MAY	T	Zoologie (Orsay).	VILLE	T	Econométrie.
CHOQUET	T	Théorie des fonctions et Topologie.	WILLEMART	T	Chimie (P. C. B.).
FELDMANN	T	Biologie Végét. marine.	DODE	T	Chimie (Orsay).
GUINIER	T	Physique des Solides (Orsay).	FREYMANN	T	Recherches Physiques.
JOST	T	Physiologie comparée.	GUINCHET	T	Biol. vég. S. P. C. N. (Orsay).
FORTET	T	Calcul des Probabilités et Physique mathématique.	ROLLET	T	Chimie minérale.
SCHWARTZ	T	Calcul diff. et Intégral.	M ^{lle} JOSIEN	T	Chimie S. P. C. N.
CHOUARD	T	Physiologie végétale.	CHEVALLEY	T	Géométrie algéb. et théorie des groupes.
MALAYARD	T	Aviation (Techn. Aéronaut.).	ARNOULT	T	Electronique (Orsay).
BRELOT	T	Calcul diff. et intégral.	CHAPELLE	T	Physique I (Orsay).
NORMANT	T	Synthèse organique.	DELANGE	T	Mathématiques I (Orsay).
BENARD	T	Chimie minérale.	DENY	T	Mathématiques Gén. Orsay.
RU VAT	T	Botanique (E. N. S.).	GERMAIN	T	Mécanique théor. des fluides.
DUGUE	T	Statistiques Mathématiques.	LUCAS G.	T	Géologie.
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.	ALLARD	T	Chimie Physique.
			BERTHELOT	T	Phys. des particules Fond. (Orsay).
			BRICARD	T	Météor. et Phys. de l'Atmosphère.
			M ^{me} ALBE-FESSARD	T	Psychophysiologie.

(suite en dernière page)

ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS OPTIQUES DE CERTAINS MÉTAUX DANS L'INFRAROUGE

par Robert BURTIN †

Institut d'Optique, Paris

INTRODUCTION

On sait que notre connaissance des propriétés optiques des métaux n'est encore ni très détaillée ni très précise, particulièrement dans l'infrarouge. Ce domaine spectral est pourtant intéressant car l'énergie des photons infrarouges est assez forte pour que l'on puisse tenir compte facilement des vibrations du réseau à la température ordinaire, mais assez faible pour mettre en évidence l'action de la lumière sur les électrons libres ; on peut ainsi espérer relier les propriétés optiques d'un métal à ses propriétés électriques. Ce sont les difficultés expérimentales que l'on rencontre qui expliquent le peu d'informations que nous possédons actuellement sur ce sujet. Les métaux étant très absorbants dans l'infrarouge, on ne peut, en général, en faire des lames semi-transparentes continues. On doit donc les étudier uniquement en réflexion et même en incidence très oblique ; ils sont en effet très réfléchissants en incidence normale et ne cèdent que peu d'information. L'idéal, malheureusement encore jamais atteint, serait de trouver des surfaces métalliques monocristallines, optiquement planes, de plusieurs centimètres carrés. Nous verrons que des surfaces aussi importantes sont nécessaires quand on travaille avec des récepteurs d'infrarouge et en incidence très oblique.

Par conséquent, tout programme de recherche dans ce domaine doit comporter :

I. la fabrication de couches minces, déposées par évaporation dans le vide, de qualité optique satisfaisante ;

II. une étude de leur structure, portant à la fois sur la surface (par microscopie optique et électronique), sur l'orientation et les défauts (par diffraction électronique et diffraction X), qui permet de comparer cette structure à celle du métal massif correspondant ;

III. la réalisation d'un appareillage de spectrophotométrie destiné à la mesure précise des facteurs de réflexion sous des incidences très fortes ;

IV. une analyse des résultats, les reliant :

a) à la structure des couches, en tenant compte en particulier des « effets de taille » ;

b) à la théorie des électrons libres et de l'effet photoélectrique interne ;

c) aux propriétés électriques du métal massif correspondant.

Ces quatre points forment les quatre chapitres de notre travail.

Le choix des métaux à étudier était apparemment assez libre, puisqu'aucun chercheur ne nous semble avoir complètement réalisé le programme que nous nous sommes fixé. Après quelques essais sur les métaux nobles, des métaux de transition, le béryllium, le zinc, le bismuth, il nous a semblé préférable, pour des raisons expérimentales, de choisir la série qui suit l'argent dans la table de Mendeleev, c'est-à-dire celle qui va du cadmium au tellure, en passant par l'indium, l'étain et l'antimoine.

Dans cette série, nous avons dû renoncer à mesurer les propriétés optiques du cadmium et de l'antimoine ; nous montrerons plus loin quelles sont les raisons de cet échec. Par contre, l'étude de l'étain et de l'indium a été extrêmement intéressante à la fois par la précision des résultats obtenus et par leur nature.

I. Préparation des couches minces

1. **Introduction.** — Une étude sur la préparation de couches minces métalliques déposées sous vide, c'est-à-dire sur la croissance d'un métal sur support amorphe, ne peut se concevoir sans une étude parallèle sur la structure de ces couches. C'est pourquoi nous avons travaillé en collaboration étroite avec l'équipe de M^r Croce, à l'Institut d'Optique, qui s'occupe précisément de ce sujet. De chaque couche préparée, cette équipe pouvait nous fournir une image de la surface au microscope électronique, un diagramme de rayons X, une mesure de la texture et même parfois une mesure précise de l'épaisseur [1,2].

Notre objectif a été de chercher pour chaque métal des conditions telles que :

a) les cristaux formant la couche aient une orientation bien définie par rapport au support ;

b) ces cristaux soient le plus étendus possible, de façon à donner une résistivité proche de celle du métal massif ;

c) les couches soient formées de cristaux plats, jointifs et de même épaisseur, c'est-à-dire qu'elles soient continues et planes.

Nous verrons que ces trois buts ne sont pas toujours facilement atteints et sont, même, contradictoires pour certains systèmes cristallins. Cependant, et contrairement à une opinion très répandue, ce programme doit être réalisable pour beaucoup de métaux si l'on ne se donne pas de conditions restrictives sur l'épaisseur de la couche et la température du support.

2. **Remarques générales sur la croissance des couches métalliques sur support amorphe.** — Rappelons quelques idées générales sur ce sujet.

1. La structure de l'ensemble du dépôt dépend essentiellement du début de la cristallisation. Ce fait nous amène à parler d'un procédé employé par beaucoup de chercheurs qui ont préparé des couches de cadmium [5], d'étain [6], d'antimoine [7] : on dépose, avant l'évaporation du métal étudié, quelques germes d'un autre métal (l'argent par exemple) qui orientent la cristallisation. Malgré les facilités techniques qu'il donne et les résultats apparemment obtenus (on obtient, sans autres précautions, des couches parfaitement réfléchissantes d'épaisseur quelconque), nous avons écarté résolument ce procédé pour les raisons suivantes : on introduit d'abord des impuretés dont on ne sait pas l'importance *a priori* ; on obtient de plus des dépôts composés de très petits cristaux (d'où leur aspect très réfléchissant), donc de forte résistivité. On s'interdit ainsi toute comparaison aux propriétés du métal massif correspondant. Il se peut que l'emploi de ce procédé soit justifié pour l'étude de certains phénomènes. Cependant, d'après ce que nous savons de l'importance du recuit, c'est-à-dire de la taille des cristaux, en particulier de son influence sur la résistivité optique et même sur la forme des bandes d'absorption photoélectriques [3, 4], il nous a semblé nécessaire de l'écarter pour des études optiques.

Nous avons, au contraire, essayé de rendre la surface qui va recevoir le dépôt aussi neutre que possible de façon qu'elle n'intervienne que comme surface limite et non comme porteuse de germes. Nous verrons plus loin à quel critère de nettoyage cela nous a conduit.

2. Il existe, pour chaque métal, un intervalle de température du support, favorable à une bonne cristallisation des dépôts.

C'est un résultat bien connu : au-dessous d'une certaine température le réseau cristallin est formé de petits cristaux désorientés, les atomes déjà déposés et les cristaux déjà formés n'ont pas assez de mobilité pour s'organiser en plus gros cristaux. Au-dessus d'une certaine température, au contraire, les cristaux deviennent si gros qu'ils laissent des intervalles vides entre eux. Si l'on se trouve près de cette température la couche risque d'être discontinue, même pour des épaisseurs de dépôt assez fortes ; trop au delà, la couche sera formée de cristaux indépendants, elle sera désorientée et diffusante (car les cristaux n'auront alors aucune raison d'avoir la même épaisseur).

Ce phénomène est en relation avec l'existence d'une « température de recuit », telle qu'elle a été étudiée dans un travail très utile de Belser [8] sur des dépôts de l'ordre de $1\,000\text{ \AA}$ d'épaisseur. Si l'on a formé un dépôt à une température inférieure à celles appartenant à l'intervalle dont nous venons de parler, on peut, en chauffant ensuite le support, provoquer la disparition de certains défauts locaux et l'accroissement, par des mouvements d'ensemble, de certains cristaux aux dépens de plus petits. On vérifie sur les diagrammes de rayons X une amélioration de l'orientation générale du dépôt ; en diffraction électronique, on observe l'apparition de très gros cristaux [1] ; enfin la résistivité de la couche diminue sensiblement [9]. Pour une épaisseur donnée, il existe une température de recuit à ne pas dépasser ; au delà, on crée des intervalles entre gros cristaux : la couche devient discontinue, la résistivité augmente.

3. Quand la surface du support est suffisamment « propre » ou « neutre » et la température du support bien choisie, les premières couches atomiques choisissent une organisation où l'énergie est minimum : c'est une organisation où des plans compacts ou pseudo-compacts sont parallèles au support, si bien que souvent les cristaux formant la couche ont tous un même axe normal au support ; dans un plan parallèle à ce dernier, ils répartissent statistiquement les autres axes de symétrie du système auquel ils appartiennent.

4. Enfin, toute impureté désoriente le dépôt, diminue la taille des cristaux et bloque le réseau cristallin, gênant ainsi sa réorganisation au cours du recuit.

Diverses sortes d'impuretés peuvent intervenir. Il nous a été facile d'éliminer les impuretés venant du creuset ; des creusets de tungstène bien dégazés nous ont donné satisfaction pour tous les métaux étudiés. Il est facile aussi de supprimer les impuretés provenant du métal qu'on évapore. Insistons cependant sur le fait qu'il ne suffit pas de prendre un métal spectroscopiquement pur ; il faut le prendre sous une forme massive. Un produit pur en poudre attaque en général le tungstène du creuset. L'attaque par l'air, l'incrustation d'impuretés à la surface des cristaux, en général assez mous, commandent de réduire leur surface le plus possible. Si l'on ne prend pas cette précaution, on voit apparaître, lors de la fusion du métal, des dépôts nageant à la surface. Ceux-ci ont apparemment une vitesse d'évaporation nulle ou bien plus faible que celle du métal ; mais si l'on chauffe violemment le métal pour obtenir une grande vitesse d'évaporation, ces impuretés créent des mouvements tourbillonnaires et des courts-circuits par une répartition non uniforme du métal fondu dans le creuset ; la vitesse d'évaporation reste faible dans ces conditions.

Enfin, il est beaucoup plus difficile d'éviter les inclusions de gaz dans le dépôt au cours de sa formation. Pour une pression donnée, il n'existe qu'une seule méthode : augmenter la vitesse d'évaporation. Il semble d'ailleurs qu'une grande vitesse d'évaporation favorise les réarrangements des cristaux déjà formés [1].

3. **Evaporateur.** — Il est de type classique. Il comprend en particulier une pompe à diffusion d'huile et un piège à air liquide. Son vide limite, mesuré avec une jauge digne de foi, est de l'ordre de 3×10^{-6} mm de mercure. Toutes les couches étudiées ont été faites à une pression inférieure à 5×10^{-6} mm de mercure. Nous avons constaté que, pour cette pression, la vitesse d'évaporation ne devait pas être inférieure à 100 Å/s.

4. **Nettoyage des supports.** — Le nettoyage du support s'est trouvé être le point le plus délicat au cours de la préparation des couches métalliques que nous avons étudiées. Au cours de plusieurs centaines d'essais, que nous avons faits personnellement, nous avons dégagé un critère qui est le seul à nous avoir donné des résultats reproductibles. On sait que la vapeur d'eau contenue dans l'air exhalé par une personne se condense sur une surface propre à la température ordinaire. On forme ce qu'on appelle une figure de buée. Ces figures de buée apparaissent en général, par réflexion, blanches ou grises ; elles sont formées de gouttelettes d'eau plus ou moins fines qui ne mouillent pas la surface et s'évaporent en

donnant parfois des figures d'interférences diffuses. On obtient facilement ce phénomène en nettoyant une surface avec un solvant ou un mouillant. Il se trouve que les métaux se recuisant à la température ordinaire, comme l'étain ou l'indium, forment en se déposant des figures de même aspect et donnent, par conséquent, des couches diffusantes. Nous avons donc cherché un système de nettoyage donnant des figures de buée présentant par évaporation des figures d'*interférences claires* ; les gouttelettes d'eau mouillent alors la surface et en se rejoignant forment un film d'eau continu, non diffusant.

Le nettoyage se fait en deux temps : a) dégraissage de la surface ; b) séchage de la surface.

Pour le dégraissage de la surface, on frotte vigoureusement la surface au blanc d'Espagne (carbonate de calcium) et à l'eau, on rince à l'eau ; on frotte ensuite la surface avec un coton imbibé d'acide nitrique pur pendant quelques secondes et on rince soigneusement à l'eau bidistillée. L'eau mouille alors la surface. Le mélange sulfochromique nous a semblé plus efficace, mais il détruit le poli de la surface après quelques nettoyages.

Le séchage de la surface est la partie la plus délicate de l'opération. Il est indispensable que l'eau mouille entièrement la surface (donc tous les solvants et mouillants sont à proscrire) ; on frotte alors la surface lentement avec du papier Joseph, mais en exerçant une pression extrêmement forte. On obtient alors des figures de buée donnant des couleurs d'interférences claires.

Ceci n'est valable que pour des supports de silice ou de verre. Pour la fluorine, que l'eau mouille beaucoup plus difficilement, nous n'avons pas réussi à obtenir des figures de buée claires. Comme la fluorine est un matériau tendre, notre méthode de séchage trop brutale ne peut s'employer. On sèche par centrifugation.

Le dégraissage par vapeur d'alcool ou le recuit du support dans le vide à 300° C, méthodes souvent employées, ne nous ont pas donné satisfaction. Dans les meilleurs des cas, on garde tous les détails des figures de buée obtenues avant ces opérations.

5. Nous allons maintenant parler des essais faits sur chaque métal en particulier.

1. *Cadmium*. — Nous ne sommes pas parvenu à préparer des couches de cadmium non diffusantes sur des supports à la température ordinaire. Il semble que la mobilité de ce métal soit trop grande à cette température. Sur support froid (jusqu'à — 100° C environ), on obtient des dépôts brillants mais qui deviennent diffusants en se réchauffant ; dans un vide de 3×10^{-6} mm de mercure le support froid joue le rôle de « getter », même si l'on prend la précaution de l'entourer, comme nous l'avons fait, de parois à température plus basse. De plus, en se réchauffant le support dégaze et détériore l'arrangement cristallin. Il nous semble, d'une façon générale, qu'un dépôt sur support refroidi ne doit être fait qu'en ultravide et étudié au voisinage de la température où il a été déposé, si l'on veut conserver une certaine qualité du réseau cristallin.

2. *Etain*. — C'est le métal qui nous a donné les plus beaux miroirs. Au-dessous de 900 Å d'épaisseur, les couches d'étain sont diffusantes (parce que discontinues,

comme nous le verrons) ; mais entre 900 et 2 000 Å environ on peut obtenir des couches aussi brillantes que les couches d'argent, pourvu que la vitesse de dépôt soit supérieure à 200 Å/s et le vide de l'ordre de 5×10^{-6} mm de mercure. Caswell [10] a d'ailleurs étudié le dépôt de l'étain en ultravide et a montré que les rapports entre les pressions partielles d'oxygène ou de vapeur d'eau et la pression partielle d'étain durant la vaporisation doivent être très faibles. Une grande vitesse d'évaporation est donc nécessaire dans un vide ordinaire.

Comme pour le cadmium, toutes les couches déposées sur support froid sont devenues diffusantes à la température ordinaire, sauf lorsque les réarrangements cristallins étaient bloqués par une impureté.

Enfin, les dépôts d'épaisseurs supérieures à 2 000 Å se sont montrés toujours plus ou moins diffusants et la réflexion en incidence oblique plus faible. L'épaisseur optimum est de l'ordre de 1 200 Å.

3. Indium. — La mise au point de la fabrication de dépôts d'indium de propriétés optiques satisfaisantes a été extrêmement longue.

Signalons d'abord que l'aspect d'une couche d'indium est un bon critère de nettoyage du support. La moindre imperfection locale se traduit par une diffusion à l'endroit correspondant.

D'autre part, l'intervalle de température favorable à un bon dépôt semble se trouver légèrement au-dessous de la température ordinaire. Comme pour le cadmium ou l'étain, nos essais sur support même légèrement refroidi ont échoué.

Finalement, avec des vitesses de dépôt supérieures à 600 Å/s et pour des épaisseurs comprises entre 2 000 et 3 000 Å, nous avons obtenu des miroirs d'indium très légèrement diffusants en plein soleil, mais de propriétés optiques reproductibles.

Il est curieux de constater que Caswell, qui a étudié aussi l'indium à la suite de l'étain, ne signale pas de difficultés particulières pour ce métal [11]. Il est vrai que, mesurant des propriétés électriques, une légère diffusion n'était pas gênante pour lui.

Nous avons eu des difficultés pour obtenir des vitesses de dépôt supérieures à 200 Å/s. (Précisons que, ayant besoin de miroirs de 120 mm de long, nos supports devaient être placés assez loin du creuset pour que l'épaisseur du dépôt reste comprise dans les limites voulues. En général, la distance entre support et creuset était de 350 mm.) Comme nous l'avons dit plus haut, ce sont les impuretés venant de la surface du fil d'indium que nous utilisons qui limitaient cette vitesse. C'est en partant d'un morceau d'indium fraîchement taillé dans un lingot d'indium pur que nous avons résolu ce problème.

4. Antimoine. — Avec ce semi-métal, nous abordons des problèmes tout à fait différents. En effet, alors qu'à partir du cadmium, de l'étain et de l'indium il ne semble pas possible de former des couches continues de quelques centaines d'ångströms d'épaisseur, cela est très possible à partir de l'antimoine. Au contraire, au-dessus d'une certaine épaisseur (de l'ordre de 1 000 Å) les dépôts « explosent », des amas cristallins se groupant un peu comme de la limaille de fer au voisinage d'un champ magnétique. Ce phénomène est lié à la cristallisation des couches,

car une couche d'antimoine déposée lentement, c'est-à-dire mal cristallisée (certains [12] ont trouvé une phase amorphe), n'explose pas.

On peut penser que ce phénomène est dû aux tensions internes toujours présentes dans un métal qui ne se recuit pas à la température ordinaire. Nous avons donc étudié ce phénomène en fonction de la température du support.

Vers 50° en effet l'aspect de la couche explosée se modifie. Celle-ci se présente comme une sorte de carrelage, avec de nombreux points d'explosion, mais les lignes d'explosion ne parcourent pas toute la surface du support, comme cela se produit à la température ordinaire. Vers 80° des dépôts épais paraissent continus ; nous verrons plus loin que, malheureusement, il reste une structure microscopique. Vers 200° enfin les diagrammes de rayons X annoncent une désorientation ; la surface devient diffusante vers 250° et le diagramme de rayons X ne montre plus aucune orientation.

II. Structure des dépôts

1. Nous avons vu combien a été utile la connaissance de la structure microscopique de nos dépôts pour mettre au point leur préparation. Cette connaissance est encore plus nécessaire quand il s'agit de comparer leurs propriétés optiques, qui peuvent dépendre de cette structure, à leurs propriétés électriques qui en dépendent fortement.

En effet, la structure d'une couche mince est décrite par de nombreuses caractéristiques plus ou moins indépendantes, telles que : d'une part, la forme et la taille des cristaux dont elle est composée (s'il n'y a pas de phase amorphe) avec leurs macles, leurs défauts, leur orientation relative et leur orientation par rapport au support ; d'autre part, les impuretés et les discontinuités qu'elle présente ; enfin, la forme de sa surface. Il est donc impensable de vouloir débrouiller un tel ensemble à partir de mesures optiques ou même électriques seules. Pour prendre un exemple simple, rappelons que beaucoup jugent de la bonne qualité de la surface d'une couche mince à ce qu'elle n'est pas diffusante à la lumière du jour. Or, nous avons obtenu des couches d'antimoine absolument non diffusantes avec des dénivellations visibles soit au microscope optique (en contraste interférentiel), soit au microscope électronique, de plusieurs centaines d'angströms avec des périodicités de l'ordre du micron ou du dixième de micron, ce qui entraîne à coup sûr des erreurs importantes pour un métal étudié en incidence oblique. Inversement, un métal comme l'indium peut présenter une légère diffusion due à un léger mamelonnage de la surface apparemment sans effet sur ses propriétés optiques dans l'infrarouge.

Notre but essentiel, au cours de la préparation de ces couches minces, a été d'amener les différences que l'on observe entre leurs caractéristiques et celles du métal massif correspondant à être faibles ou connues, de façon à pouvoir en tenir compte. Quand, pour un corps donné, cela n'a pas été possible, nous n'avons pas cru utile de poursuivre l'étude de ses propriétés optiques.

Nous allons maintenant décrire la structure des couches obtenues en suivant les principes et les techniques exposés au chapitre précédent. Mais, avant cela, nous tenons à remercier vivement Mr Croce et ses collaborateurs : Mme Gandais

M^{rs} Marraud et Devant. La plupart des couches que nous avons fabriquées sont passées entre leurs mains, soit pour déterminer leur orientation et leur texture par diffraction des rayons X, soit pour un examen de la surface au microscope électronique. Le travail accompli a été énorme et souvent ingrat, mais nous a été extrêmement précieux.

Les techniques d'observation et certains résultats ont été décrits ailleurs [1, 2, 14]. Nous ne rappellerons que ce qu'il est indispensable de savoir pour suivre l'analyse des résultats des mesures optiques.

2. Cadmium. — La photographie de la figure 1 est celle d'une réplique de la surface d'un dépôt de cadmium vue au microscope électronique. Nous y voyons des cristaux à bords nets, de forme hexagonale, de taille assez régulière ; certains ont la même hauteur et sont soudés les uns aux autres au point que les joints de grains deviennent peu apparents ; d'autres, au contraire, semblent avoir des hauteurs diverses, quelques-uns même des orientations différentes. Ce sont probablement ces différences de niveau qui rendent les dépôts de cadmium si diffusants.

Par diffraction électronique et diffraction des rayons X, on constate que ces dépôts sont extrêmement bien orientés [1]. Le cadmium est un métal à structure hexagonale compacte. L'axe *sénaire* est perpendiculaire au support des dépôts, les plans compacts d'atomes étant, par conséquent, parallèles au support. Les cristaux vus sur la figure 1 ont donc pour la plupart cette orientation.

Les dépôts de cadmium faits, dans un vide ordinaire, sur supports refroidis vers -100°C et maintenus à cette température, présentent une surface non diffusante. En les recuisant à température ordinaire, la brutale désorption des gaz occlus dans la couche et son support rend la surface diffusante, les dépôts étant alors complètement désorientés. On observe aussi ce phénomène sur les couches d'indium et d'étain. Il se peut que par dépôt en ultravide sur un support convenablement refroidi, on puisse obtenir par réchauffement des dépôts de cadmium réfléchissants ; la tendance de ce corps à se former en cristaux très plats reproduisant à grande échelle la symétrie du réseau devrait empêcher la surface de ses dépôts de se mamelonner quand on élève la température, comme le fait la surface des dépôts d'étain et d'indium quand on les chauffe au-dessus de la température ordinaire.

De toute façon, il n'a pas été possible d'obtenir, dans l'évaporateur normal dont nous disposions, des couches non diffusantes ou même possédant des propriétés reproductibles. Aussi, avons-nous renoncé à étudier ce métal.

Nous verrons d'ailleurs, en analysant les résultats obtenus pour l'indium et l'étain, que même si nous avions réussi à fabriquer des couches de cadmium de surface convenable, il n'aurait pas été possible de mesurer ses propriétés optiques avec notre appareillage, le cadmium étant, comme l'argent, trop réfléchissant dans l'infrarouge.

3. Etain. — Nous avons dit que les dépôts d'étain d'épaisseur inférieure à $900\text{ \AA}$ étaient diffusants parce que discontinus. Les trois photographies de la figure 2 montrent l'aspect vu au microscope électronique des répliques de ces

PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES MÉTAUX DANS L'INFRAROUGE

PLANCHE I

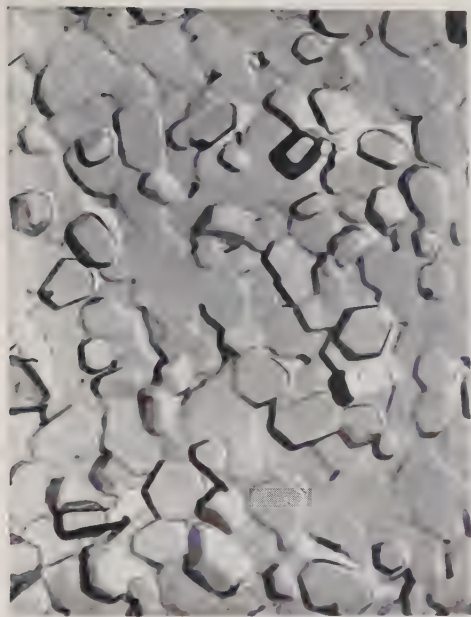


FIG. 1. — Cadmium ($\times 7000$).

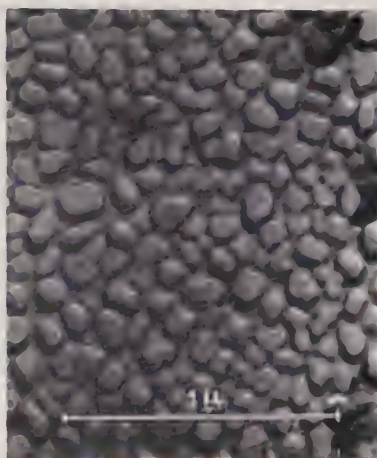


FIG. 2a

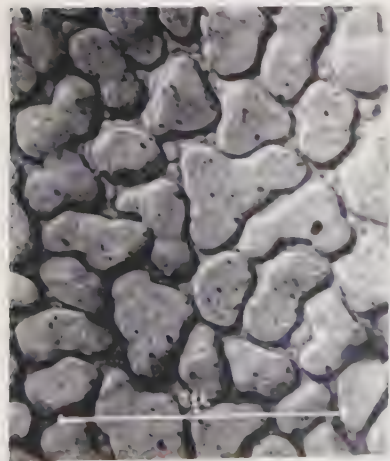


FIG. 2b



FIG. 2c

FIG. 2. — Couches d'étain d'épaisseurs croissantes ($\times 14000$).

PLANCHE II

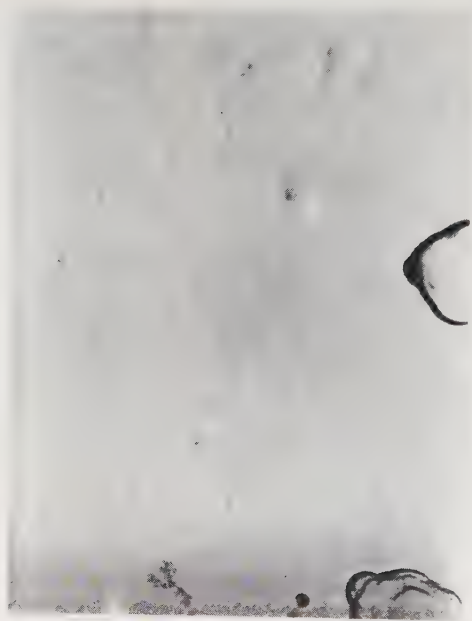


FIG. 3. — Couche d'étain, d'épaisseur 1 000 Å, déposé rapidement ($\times 28\ 000$).

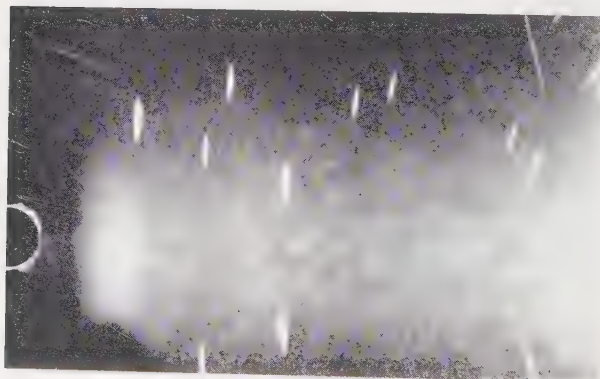


FIG. 4. — Etain : diagramme de diffraction de rayons X.

dépôts fabriqués au cours d'une opération, présentés par ordre d'épaisseurs croissantes. On y voit des gouttelettes sans forme cristalline bien définie, se rejoignant quand l'épaisseur croît ; les cristaux (car ces gouttelettes possèdent une orientation bien définie quand elles atteignent une certaine taille) s'absorbent les uns les autres pour en former de plus gros qui ne gardent qu'un faible souvenir de ceux dont ils sont composés. Ce souvenir est d'autant plus faible que la couche est déposée plus vite, une grande vitesse d'évaporation semblant favoriser les mouvements d'ensemble des gouttelettes. La figure 3 est la photographie de la réplique de la surface d'une couche épaisse de $1\,500\text{ Å}$ environ, faite en 5 s environ. Les accidents du bord de la photographie sont des défauts très rares de la couche, utilisés pour faire la mise au point, celle-ci devenant difficile sur une surface aussi plane. On distingue simplement les traces des joints de grains. Les quelques points qu'on observe sont vraisemblablement des trous, endroits où plusieurs gouttelettes n'ont pu se rejoindre complètement.

On n'observe aucune structure sur cette surface au microscope interférentiel. Nous avons donc, du point de vue optique, une surface plane idéale. L'aspect de tels dépôts d'étain est semblable à celui de couches minces d'argent.

Remarquons que Caswell [10], qui a opéré en ultravide et avec des vitesses de dépôts analogues, a obtenu des dépôts de surface très chaotique. Ses couches étant plus épaisses, il se peut que des cristaux d'orientation différente se développent par dessus une première couche de cristaux ayant la même orientation. Cet auteur ne donne en effet pas d'indication d'orientation, ce qui est pourtant important pour un métal aussi anisotrope que l'étain. Quant à nous, nous avons constaté que des couches déposées rapidement ont une orientation extrêmement bien définie. On sait que, comme à l'état massif, l'étain déposé à la température ordinaire sur un support amorphe cristallise sous sa forme quadratique ; le réseau possède donc un axe de symétrie quaternaire et deux axes de symétrie binaire. La figure 4 représente le diagramme de diffraction des rayons X d'une couche déposée dans de bonnes conditions ; ce diagramme se réduit à quelques taches. La hauteur de ces taches correspond à la hauteur de fente du monochromateur. Cette couche est donc extrêmement bien orientée. Les calculs montrent que c'est un des axes binaires qui est normal au plan du support, l'autre axe binaire et l'axe quaternaire étant parallèles à ce support. Cette disposition correspond, comme toujours, à un arrangement des plans d'atomes pseudo-compacts parallèles au support.

Dans le dépôt, des cristaux de $3\,000$ à $5\,000\text{ Å}$ sont disposés statistiquement, seul l'axe binaire normal au support ayant une orientation bien définie. On observe parfois de très légères taches supplémentaires, correspondant à des macles. Pour des couches déposées lentement ou plus minces, on observe l'apparition d'une deuxième orientation correspondant à des cristaux où l'axe quaternaire est normal au plan du support. Vook a étudié [13], sur des dépôts faits par épitaxie sur du sel gemme, le passage d'une orientation à l'autre. Il semble que les couches d'étain soient les plus belles couches métalliques qu'on puisse obtenir à la température ordinaire. Insistons encore sur l'importance du nettoyage du support. Il ne semble pas que le recuit (fait pour chasser les molécules d'eau restant à la surface du support) soit aussi utile que le disent les meilleurs auteurs. Nos cristaux sont très

étendus ; on constate même des groupements de cristaux orientés parallèlement ; on peut donc s'attendre à trouver que la résistivité de ces dépôts est voisine de celle du métal massif.

4. **Indium.** — Au début de sa croissance, un dépôt d'indium présente les mêmes caractères que ceux d'un dépôt d'étain [2]. L'aspect final de la surface d'un dépôt épais est un peu moins satisfaisant et surtout un peu plus variable. Par exemple, sur la figure 5, on observe encore quelques grands « trous ». La ponctuation déjà observée sur l'étain s'accuse ici (fig. 6) ; la surface paraît moins plane et d'aspect assez variable d'une couche à l'autre. De ces observations, nous pensons pouvoir conclure que la « température du recuit » de l'étain est voisine de la température ordinaire, mais que celle de l'indium lui est légèrement inférieure. Caswell a étudié les dépôts d'indium faits dans les mêmes conditions que ceux d'étain [11] ; curieusement ici la surface de ses couches d'indium paraît meilleure que celle des nôtres, à l'inverse de ce qui se passe pour l'étain.

L'indium cristallise dans le système quadratique à face centrée, dont on peut montrer qu'il est voisin d'un système cubique à face centrée [2]. La figure 7 représente le diagramme d'une couche déposée dans de bonnes conditions. Comme pour l'étain les taches sont fines ; la couche correspondante est très bien orientée ; on montre que les plans pseudo-compacts d'atomes sont parallèles à la surface du support. Beaucoup de taches du diagramme paraissent doubles ; on montre [14] qu'elles correspondent à une macle par pseudo-symétrie. Là encore on observe quelques variations dans les diagrammes. Par exemple, sur la figure 8 on observe une « ponctuation » autour des taches principales, correspondant à de très grands cristaux légèrement désorientés. Enfin, sur la figure 9, chaque tache se prolonge en une traînée, montrant la présence d'une certaine proportion de cristaux ayant subi des rotations.

En résumé, si la surface des couches d'indium est un peu « mamelonnée », leur texture est encore particulièrement bonne. Comme pour l'étain, on peut s'attendre à trouver que leur résistivité est voisine de celle du métal massif.

5. **Antimoine.** — Nos résultats sur les dépôts de ce corps par évaporation dans le vide sont assez complexes et assez différents de ceux donnés par divers auteurs [15, 12], probablement à cause de l'emploi d'une vitesse de dépôt bien plus grande (supérieure à 200 Å/s). Le phénomène principal est l'explosion de ces couches en cours d'évaporation, dès que l'épaisseur atteint 600 Å environ. Ces explosions sur un support très propre partent d'un ou deux points et se propagent instantanément sur toute la surface du support, créant des alignements de cristallites très peu adhérents à la surface et orientés suivant des lignes partant du centre de l'explosion. Nous avons observé une couche dont une partie seulement a explosé ; sur les diagrammes de rayons X nous voyons que la partie explosée est complètement désorientée, tandis que la partie non explosée présente une certaine orientation.

Nous avons étudié l'influence de la température du support. Comme toujours, sur support refroidi on obtient des couches très planes formées de cristaux très petits, complètement désorientés.

La mobilité des atomes d'antimoine paraît assez faible à la température ordi-

PLANCHE III

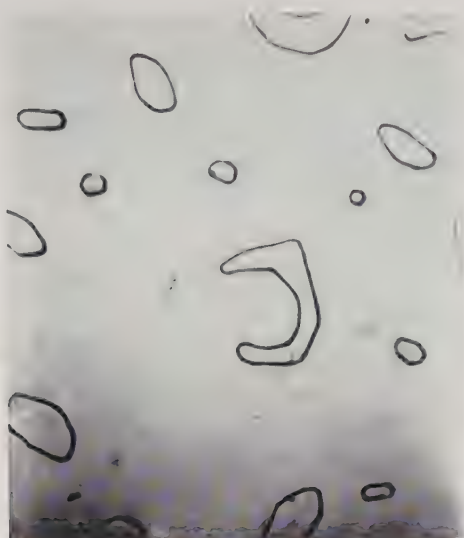


FIG. 5. — Couche d'indium avec trous ($\times 20\ 000$).

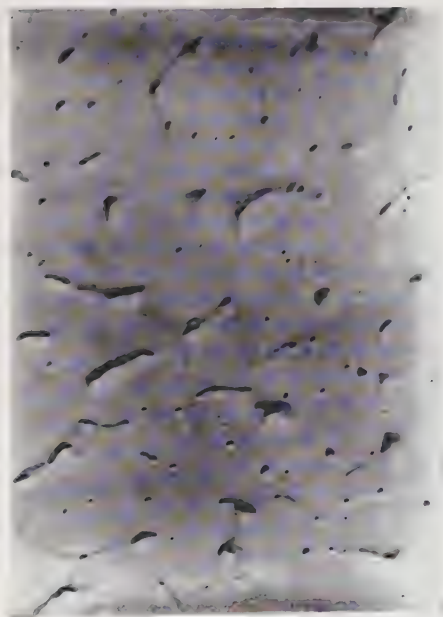


FIG. 6. — Couche épaisse d'indium ($\times 21\ 000$).



FIG. 7. — Diagramme de rayons X d'une couche épaisse d'indium déposé rapidement.



FIG. 8. — Indium : présence de quelques gros cristaux légèrement désorientés.

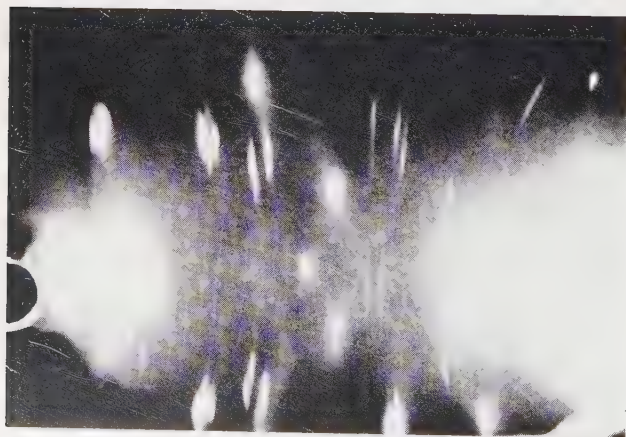


FIG. 9. — Indium : des cristaux ont subi des rotations.



FIG. 10. — Diagramme de rayons X d'une couche d'antimoine ; température du support, 80°C.



FIG. 11. — Antimoine ;
température du support, 80° ;
microscope interférentiel, $\times 430$.

FIG. 12. — Antimoine ;
température du support, 190° ;
microscope interférentiel, $\times 250$.

PLANCHE VI

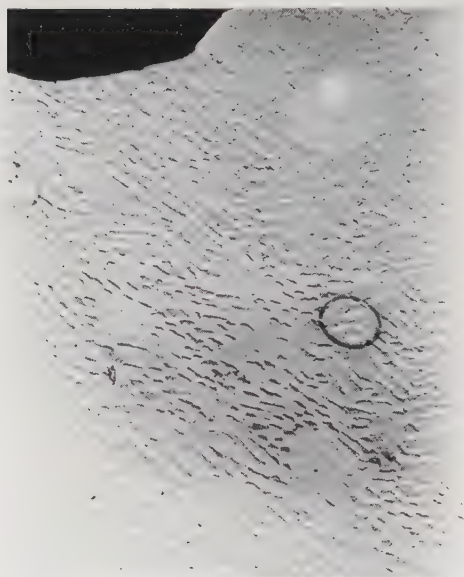


FIG. 13. — Antimoine ; température du support, 120° ($\times 21\ 000$).



FIG. 14. — Antimoine : température du support, 250° ($\times 35\ 000$).

naire, puisque les couches déposées à cette température sont assez peu orientées. Nous avons donc essayé d'élever la température du support. Nous avons signalé que vers 50° la couche explose partiellement, mais vers 80° les couches s'orientent très bien (diagramme de diffraction de rayons X, fig. 10), leur surface est bien réfléchissante. Examinée au microscope électronique la surface paraît plane ; nous voyons des cristaux assez réguliers de 800 Å environ, dont l'axe ternaire est normal au support (l'antimoine cristallise dans le système rhomboédrique). Il restait à expliquer l'étalement des points sur le diagramme de diffraction des rayons X. Nous avons demandé à M^{lle} Pigeat, du Laboratoire de M^r Nomarski, de photographier ces dépôts au microscope à contraste interférentiel ; la figure 11 montre l'aspect de la surface. On retrouve au niveau microscopique l'aspect de carrelage partiellement éclaté, déjà vu au niveau macroscopique sur des couches déposées sur des supports à 50° C. Ceci explique l'étalement des taches du diagramme de diffraction X ; nous avons des ensembles de cristaux d'orientations légèrement différentes.

Ces résultats étant peu satisfaisants, nous avons encore augmenté la température du support. Vers 120° C, le diagramme de diffraction de rayons X reste le même ; la surface vue au microscope à contraste interférentiel présente une structure beaucoup plus fine (fig. 12) ; la structure caractéristique passe au niveau submicroscopique, observable au microscope électronique (fig. 13). A température plus élevée, le dépôt se désoriente pour donner vers 250° C des dépôts diffusants à gros cristaux (fig. 14, surface vue au microscope électronique).

En résumé, il n'existe aucune température du support donnant des dépôts non diffusants et ne possédant pas cette structure microscopique en « tuiles de toit ». Or, ces « tuiles » représentent des dénivellations importantes, certainement gênantes pour des mesures optiques, surtout en incidence oblique.

D'autre part, comme pour le bismuth [24, 25], l'antimoine en couche mince présente des effets de taille importants ; ces couches ne deviennent opaques que pour des épaisseurs de l'ordre du micron. Pour étudier ces effets de taille, il faudrait étudier les variations des propriétés optiques pour des épaisseurs allant de 500 Å à 1 μ ; nous pouvons prévoir que ces effets de taille vont interférer avec les effets dus à la structure microscopique des dépôts. Pour cette raison nous avons renoncé à une étude de l'antimoine dans le domaine optique.

III. Principe et technique des mesures optiques

Nos mesures optiques ont été effectuées dans le domaine spectral 0,9-12 μ , qui est celui que nous pouvions explorer avec le spectrophotomètre Perkin-Elmer 112 mis à notre disposition. Nous verrons d'ailleurs que cet intervalle spectral, quoique assez peu étendu, est largement suffisant pour étudier les effets que nous avons voulu mettre en évidence. Beaucoup de méthodes ont été proposées pour la mesure des propriétés optiques dans ce domaine ; on peut même dire que chaque chercheur dans ce domaine a développé sa propre méthode. Nous avons suivi la règle et nous présentons une méthode nouvelle, peut-être moins puissante que certaines

autres mais, nous espérons du moins le montrer, plus sûre et plus précise dans ses résultats.

1. Principe des mesures. — On suppose généralement que les propriétés optiques d'un métal sont entièrement décrites par son indice complexe $n - \mathbf{i}k$ variable avec la longueur d'onde. On peut douter à priori que ce soit suffisant. Nos couches d'étain, par exemple, sont bien orientées, cristallisées dans le système quadratique ; elles ont un axe binaire perpendiculaire au support du dépôt, l'autre axe binaire et l'axe quaternaire étant répartis, d'une façon statistiquement incohérente, parallèlement à la surface. Une description complète de ces couches demanderait donc l'emploi de deux indices complexes : $(n - \mathbf{i}k)_{xy}$ pour une direction parallèle au support, $(n - \mathbf{i}k)_z$ pour la direction perpendiculaire. La situation paraît se compliquer encore, du fait que nous avons fait nos mesures en incidence variable. En fait, nous le montrerons plus loin, pour toute la série des métaux dont nous avons fait l'étude, les propriétés optiques mesurées peuvent être décrites avec une très bonne approximation par un seul indice complexe, celui qui correspond à $(n - \mathbf{i}k)_{xy}$, c'est-à-dire aux propriétés optiques pour une direction parallèle à la surface du dépôt.

Nous avons à déterminer pour chaque longueur d'onde les deux indices n et k . Il faut donc faire deux mesures optiques indépendantes. Lorsque les couches sont trop épaisses (étain et indium) les mesures de transmission sont impossibles. Une autre difficulté vient de ce que, dans notre domaine spectral, les valeurs de n et k sont très élevées ($n > 3$, $k > 8$ le plus souvent), si bien que les méthodes employées habituellement ne donnent pas satisfaction dans l'infrarouge.

Devant ces difficultés, beaucoup de chercheurs reprennent, sous une forme ou sous une autre, l'ancienne méthode de détermination des constantes optiques par mesure de déphasage. La méthode employée par Shliarevsky & al. [26] semble être assez efficace. Cependant, certains résultats obtenus grâce à cette méthode pour l'or et l'argent [17] s'écartent tellement de ceux obtenus soit par les méthodes classiques (résultats qui coïncident avec ceux donnés par notre appareillage dans la région utilisable) qu'on peut se demander s'il ne s'introduit pas une erreur systématique, la méthode étant assez détournée.

Nous allons montrer qu'il existe une méthode bien plus directe pour la mesure de l'indice complexe d'un métal, du moins dans le domaine spectral et pour les métaux que nous avons étudiés.

Soit $R_{\parallel}$ et $R_{\perp}$ les facteurs de réflexion pour les vibrations parallèle et perpendiculaire d'une couche mince opaque. Φ étant l'angle d'incidence, on peut écrire [18]

$$R_{\perp} = \frac{(\cos \Phi - p)^2 + q^2}{(\cos \Phi + p)^2 + q^2}, \quad R_{\parallel} = R_{\perp} \frac{(p \cos \Phi - \sin^2 \Phi)^2 + q^2 \cos^2 \Phi}{(p \cos \Phi + \sin^2 \Phi)^2 + q^2 \cos^2 \Phi}$$

avec $p^2 - q^2 = n^2 - k^2 - \sin^2 \Phi$, $p q = n k$.

Pour les métaux dans l'infrarouge, on a le plus souvent $n^2 + k^2 \geq 50$. On tire alors des formules précédentes la formule approximative

$$(1) \quad \frac{1 + R_{\parallel}}{1 - R_{\parallel}} x = \frac{x^2 + n^2 + k^2}{2n} \left[1 + \frac{\sin^2 \Phi (n^2 - 3k^2 - x^2)}{(n^2 + k^2)(n^2 + k^2 + x^2)} \right].$$

On a posé $x = 1/\cos \Phi$; on néglige des termes en $(n^2 + k^2)^{-2}$. Le deuxième terme de la somme entre crochets est en général négligeable. Dans ces conditions, nous tirons de cette formule (1) une méthode de mesure très simple : on mesure $R_{\parallel}$ pour plusieurs incidences ; on trace ensuite $[(1 + R_{\parallel})/(1 - R_{\parallel})] x$ en fonction de x^2 . Puisque

$$(2) \quad \frac{1 + R_{\parallel}}{1 - R_{\parallel}} x = \frac{n^2 + k^2 + x^2}{2n},$$

la courbe obtenue est une droite dont la pente est $1/2 n$ et dont l'ordonnée à l'origine nous donne k une fois n déterminé. Les calculs sont donc extrêmement simples (voir fig. 20).

Il ne nous semble pas que cette méthode ait été employée jusqu'à maintenant malgré ses avantages : d'une part, il s'agit de mesures purement photométriques ; d'autre part, bien que cette méthode demande, comme nous le verrons, une grande précision sur la mesure de $R_{\parallel}$, elle tolère une légère erreur systématique de construction, pourvu que les valeurs relatives de $R_{\parallel}$, lorsque l'incidence varie, soient bien connues. Cette dernière situation nous a décidé à construire un appareillage donnant pour des incidences variables les valeurs absolues du facteur de réflexion $R_{\parallel}$.

Dans le proche infrarouge, $n^2 + k^2$ diminue pour devenir en général de l'ordre de 50 ; dans ce cas, la formule simplifiée (2) ne donne que des valeurs approchées de n et k . Mais, à partir de ces valeurs approchées on peut calculer la quantité négligée dans la formule (1). On calcule alors

$$\frac{1 + R_{\parallel}}{1 - R_{\parallel}} x \left[1 + \frac{\sin^2 \Phi (n^2 - 3k^2 - x^2)}{(n^2 + k^2)(n^2 + k^2 + x^2)} \right]^{-1},$$

ce qui nous ramène à la méthode tirée de la formule simplifiée (2).

Voyons maintenant quelles sont les exigences de cette méthode. D'après (2), il faut que $x^2 = (\cos \Phi)^{-2}$ soit de l'ordre de grandeur de $n^2 + k^2$; il faut donc des angles d'incidence très grands. Par exemple, si $n^2 + k^2 = 1\,000$, ce qui est le cas pour beaucoup de métaux lorsque $\lambda > 5\mu$ il faut $(\cos \Phi)^{-2} > 100$ soit $\Phi > 84^\circ$. Il ne faut pas, d'autre part, que $n^2 + k^2$ soit grand pendant que $2n$ est petit ; cela signifie en effet que $(1 + R_{\parallel})/(1 - R_{\parallel})$ est grand, donc $1 - R_{\parallel}$ petit. La précision exigée sur $R_{\parallel}$ dépasse alors les possibilités des appareils existants car on ne peut guère espérer connaître $R_{\parallel}$ à plus de 0,001 près en valeur absolue. Il est facile de voir que cette condition élimine la possibilité d'étudier les métaux nobles par cette méthode, du moins pour $\lambda > 2\mu$. Elle est, par contre, commode pour les métaux moins réfléchissants comme ceux que nous avons étudiés.

2. Appareillage pour la mesure des facteurs de réflexion en incidence oblique. —

Les conditions trouvées au paragraphe précédent — mesurer des facteurs de réflexion à 0,001 près pour des incidences supérieures à 80° — demandent un appareillage soigné. Nous nous étendrons un peu sur la description de cet appareillage pour justifier la précision que nous annonçons, qui peut paraître surprenante.

L'ensemble est représenté sur la figure 15. En haut sont représentés la source et le monochromateur Perkin-Elmer 112 U ; à la sortie du monochromateur nous avons ajouté :

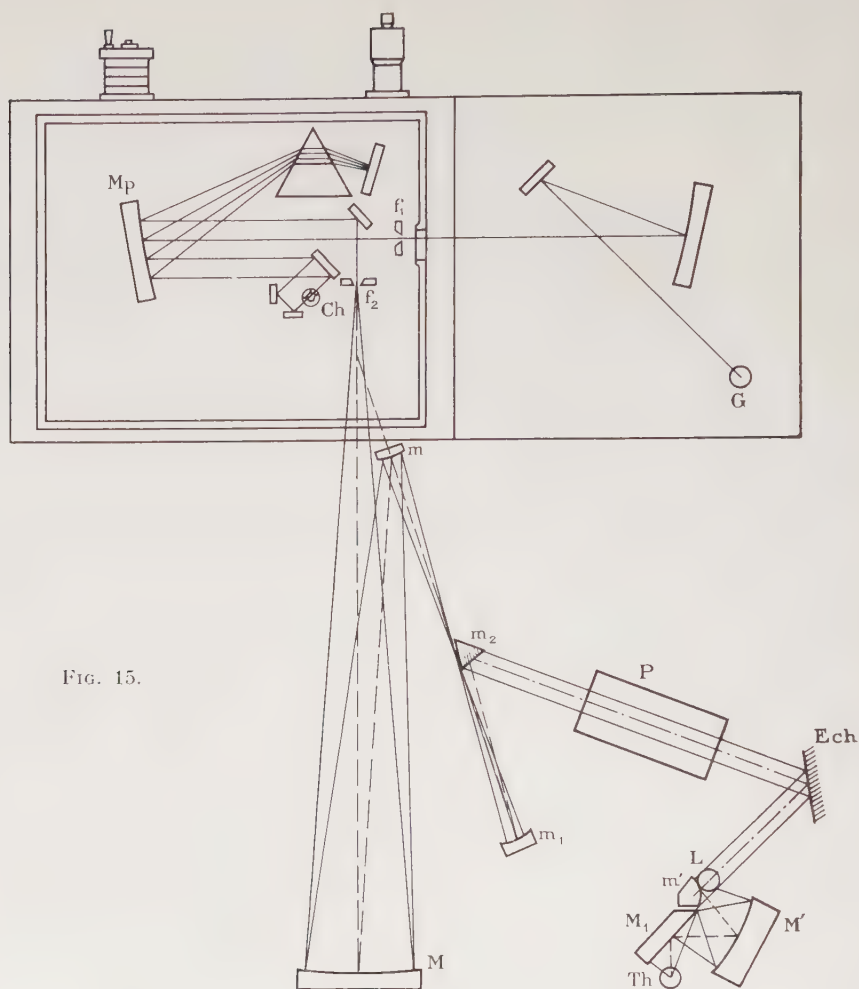


FIG. 15.

- a) un collimateur composé de quatre miroirs M , m , m_1 et m_2 ;
- b) un polariseur P ;
- c) un goniomètre dont la platine centrale reçoit une glissière, support des échantillons, tandis que sur le bras mobile est installé le système récepteur (L , m' , M , M' , Th).

La partie électronique n'a pas été modifiée : c'est celle fournie par Perkin-Elmer. Mais voyez les détails.

1. Sources et monochromateur. — Pour le domaine spectral $0,9-2 \mu$ la source est une lampe à ruban de tungstène ; au delà de 2μ nous employons un globar (G sur la fig. 15) de 200 W.

Le monochromateur du spectrophotomètre Perkin-Elmer 112, représenté en haut et à gauche du plan d'ensemble, a une propriété extrêmement intéressante : après un premier double passage à travers le prisme, une partie seulement du

spectre obtenu est modulée par le « chopper » (Ch), puis dispersée de nouveau à travers le prisme avant de sortir par la fente f_2 du monochromateur. Comme seule la lumière modulée est amplifiée, ce dispositif ingénieux permet d'éliminer la lumière parasite lointaine, ce qui est fondamental dans l'infrarouge, tous les corps rayonnant dans ce domaine à la température ordinaire. Grâce à cela nous avons pu placer le thermocouple récepteur Th à l'extérieur du monochromateur, ce qui était pratiquement indispensable pour faire des mesures en incidence variable qui obligent à déplacer le récepteur. Nous avons pu constater que, même lorsque le thermocouple reçoit la lumière du jour, il n'y a pas de lumière parasite gênante. Bien plus, alors qu'on observait vers $10\ \mu$ une déviation de l'échelle de 1 à 2 % lorsque le thermocouple était placé à l'intérieur du monochromateur cette déviation tombe à quelques millièmes lorsque le thermocouple est à l'extérieur ; en effet, la seule lumière parasite amplifiée est celle du rayonnement propre du modulateur ou de son voisinage ; ce rayonnement ne peut atteindre le thermocouple placé à l'extérieur du monochromateur. Evidemment le thermocouple est plus « nerveux » dans cette position puisque le fond de lumière non modulée est beaucoup plus important. Il se trouve que ceci ne nous a pas gêné au cours de nos mesures.

Pour la région spectrale $0,9\text{--}2\ \mu$, le récepteur conseillé par Perkin-Elmer est une cellule à sulfure de plomb. Les résultats de mesures faites sur des échantillons identiques avec cette cellule, puis avec le thermocouple sont d'ailleurs nettement différents. Pour trancher cette question nous avons étudié ces mêmes échantillons au Bureau International des Poids et Mesures, avec divers montages. Nous remercions à ce propos Mr Terrien de nous avoir accueilli dans son laboratoire. La précision des mesures est bien supérieure à celle que permet d'obtenir notre appareillage. Il se trouve que les valeurs données par le thermocouple coïncident aux erreurs de lecture près avec celles trouvées dans ce laboratoire. Nous nous sommes donc servi du thermocouple entre $0,9$ et $12\ \mu$.

2. Collimateur. — Pour faire des mesures de réflexion valables à des incidences de l'ordre de 80° , il faut que la direction de la lumière reçue par la couche étudiée soit rigoureusement déterminée. Pour cela nous avons placé à la sortie du monochromateur un collimateur particulièrement étudié. Celui-ci doit en effet obéir aux conditions suivantes :

a) être dépourvu d'aberrations puisque celles-ci introduisent une dispersion angulaire de la lumière incidente ;

b) amener la pupille du monochromateur sur l'échantillon étudié, assez loin pour qu'on puisse placer avant ce dernier le polariseur P, toujours encombrant dans l'infrarouge ;

c) réduire la largeur L de cette pupille, car la longueur minimum de l'échantillon devra être $L/\cos \Phi$, qui devient très grande puisque $1/\cos \Phi$ peut devenir supérieur à 10 ;

d) permettre de concentrer ensuite la plus grande partie de la lumière sur la surface du récepteur, toujours très réduite pour un thermocouple.

On voit tout de suite que la simple existence de la loi de conservation de Clausius rend malheureusement contradictoires les trois dernières conditions. Il nous a

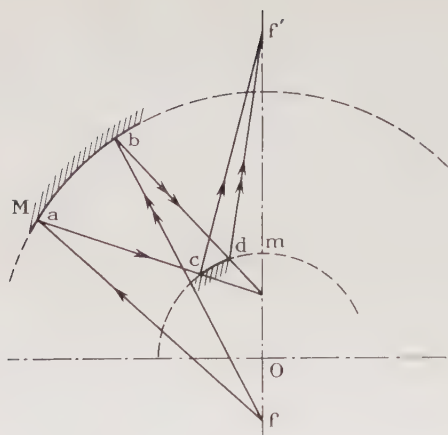


FIG. 16.

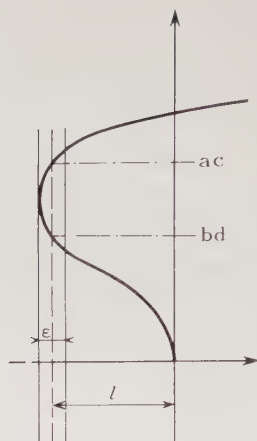


FIG. 17. — En abscisse, aberration de sphéricité ; en ordonnée, ouverture.

fallu, compte tenu des caractéristiques du monochromateur, choisir la façon dont on perdra la lumière. Précisons seulement que la pupille choisie a une largeur $L = 9,3 \text{ mm}$; avec des supports de 120 mm de long, l'incidence peut atteindre $85^\circ 30'$.

M^r Nomarski, Maître de Recherches à l'Institut d'Optique, nous a conseillé un type de collimateur à miroirs très intéressant car on peut le corriger presque complètement de l'aberration de sphéricité sans obturation centrale, donc sans perte de lumière.

Considérons en effet un système catadioptrique du type « Cassegrain » classique, composé de deux miroirs concentriques (fig. 16). f sera, par exemple, la fente de sortie du monochromateur, dont un miroir concave M suivi d'un miroir convexe m donne une image f' .

Pour une ouverture donnée on montre [19] qu'il existe un rapport des rayons de ces deux miroirs, pour lequel l'aberration de sphéricité est repliée au bord (fig. 17). Le ventre de l'aberration de sphéricité est évidemment important ; l'idée est d'utiliser les parties des miroirs ab et cd correspondant à la région stationnaire de l'aberration ; si l'on fait subir à la fente f un décentrement de valeur l , l'aberration de sphéricité résiduelle maximum sera égale à $\varepsilon/2$ et ce résidu ε peut être rendu très faible. Nous avons donc un système de deux miroirs concentriques excentrés $M(ab)$ et $m(cd)$ qui est corrigé. Nous nous sommes étendu sur ce détail de construction car c'est un problème qui se pose assez souvent dans ce domaine et qui ne nous a pas semblé avoir été résolu de façon complète jusqu'à maintenant. Le seul inconvénient de ce système est la difficulté de sa réalisation pratique car le centrage des deux miroirs est critique. On a avantage à employer la technique du centrage des objectifs de microscope à miroirs mise au point au laboratoire de M^r Nomarski : le miroir m étant fixe, le miroir M se déplace dans les trois directions de l'espace uniquement par des glissements plan sur plan (il faut donc deux plans indépendants). À l'aide d'un microscope autocollimateur on repère le centre de m

grâce à une cale semi-transparente sphérique, de même rayon que m et plaquée sur lui ; le miroir m est protégé pour éviter sa détérioration. On amène alors le centre de M en coïncidence avec celui de m .

Le collimateur représenté dans le plan d'ensemble (fig. 15) comprend en fait trois miroirs sphériques concentriques m , M et m_1 , puis un miroir plan m_2 ; ce dernier ne sert qu'à résoudre des questions d'encombrement. Le miroir m_1 a dû être introduit pour placer la pupille du système dans le plan de la surface à étudier.

Les deux premiers miroirs sont taillés à $\lambda/5$, les deux suivants à $\lambda/2$. Il importe que le rapport des rayons de m et M soit réalisé au millième. L'ensemble n'introduit pas d'incertitude sur l'angle d'incidence de plus de quelques secondes d'arc.

3. Polariseur. — Il importait de trouver un polariseur qui n'introduise pas d'erreur angulaire dans le faisceau sortant du collimateur. Nous avons réalisé un polariseur à lames de sélénium travaillant à l'angle de Brewster, par la méthode que nous a indiquée M^r Lenfant, de l'Office National d'Etudes et de Recherches Aérospatiales [20]. On dépose par évaporation dans le vide une couche de sélénium amorphe sur une lame de collodion double tendue sur un support métallique. On dissout ensuite la couche de collodion à l'acétate d'amyle ; il reste une lame de sélénium sans support de quelques microns d'épaisseur (rouge clair par transparence). La suite des opérations demande un sérieux « tour de main » ; mais on peut obtenir des lames de sélénium sans support de 15 cm^2 , laissant passer un faisceau de 25 mm de diamètre. En empilant huit lames de sélénium, on obtient un polariseur avec un taux de polarisation de $99,9 \%$ dans tout le spectre et une transparence qui est encore de 43% à $0,9 \mu$ pour la vibration parallèle.

4. Support d'échantillon. — Il est placé sur la platine centrale du goniomètre. Nous décrirons ce support dans le paragraphe III.3, car il dépend entièrement des méthodes de mesure examinées dans ce paragraphe.

5. Système récepteur. — Ce système est placé sur le bras mobile du goniomètre. Alors que dans le domaine spectral correspondant à des longueurs d'onde inférieures au micron ce système ne pose pas de problème, il s'agit, dans l'infrarouge, de concentrer toute la lumière réfléchie par la surface étudiée sur le récepteur. Or, le seul récepteur assez sensible dans ce domaine est le thermocouple et celui dont nous disposons a une largeur de $0,2 \text{ mm}$. Il faut donc ici aussi construire un système bien corrigé. Celui-ci est représenté dans le plan d'ensemble (fig. 15) par la partie L, m' , M' , M_1 , Th, qui est donc mobile.

Nous avons adopté le même principe de correction que celui utilisé pour la conception du collimateur. Les deux miroirs m' et M' travaillent de façon analogue à m et M . Le troisième miroir M_1 est un miroir plan, placé pour permettre des mesures en incidence quasi normale (4°). Bien que le système optique ait une ouverture équivalente bien supérieure à 180° et un ventre d'aberration longitudinale de sphéricité de l'ordre de 3 mm , l'aberration de sphéricité de la partie utilisée reste inférieure à $0,1 \text{ mm}$. Ici encore la qualité des miroirs et leur réglage est extrêmement critique.

L'ensemble collimateur-récepteur a un grandissement $1/3$ au lieu de $1/6$ dans le

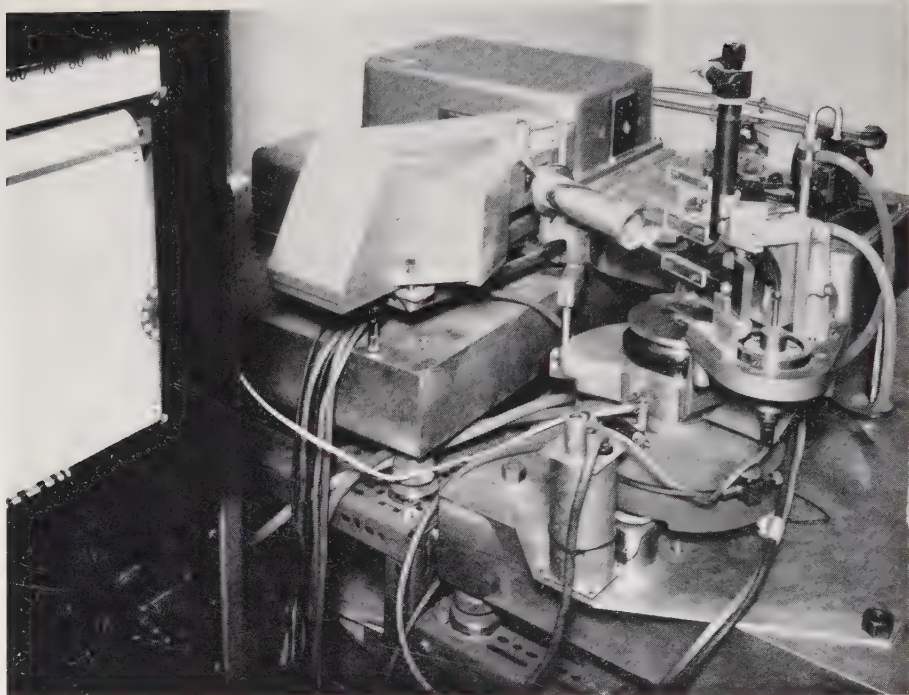


FIG. 18.

système utilisé par Perkin-Elmer. On perd donc théoriquement la moitié de la lumière ; c'est ce qu'on constate expérimentalement. Or, le faisceau subit, entre sa sortie du monochromateur et son arrivée sur le thermocouple, des réflexions sur sept miroirs, ce qui devrait abaisser considérablement le pouvoir de transmission de notre système. Il semble donc que la qualité optique de ce dernier nous permette de récupérer beaucoup de lumière perdue dans le montage classique.

Finalement seule la largeur de la fente est la cause d'une dispersion angulaire dans l'espace de l'échantillon. Cette dispersion reste de l'ordre de quelques minutes pour notre domaine spectral.

La photographie de la figure 18 montre l'ensemble de l'appareillage.

Sur le système récepteur enfin est fixée une lunette autocollimatrice L (on la voit en position verticale sur la photographie) ; grâce à un miroir de renvoi et à un prisme de Wollaston escamotable, elle permet de repérer la fente du monochromateur. Nous disposons ainsi de deux moyens pour mesurer l'angle d'incidence de la lumière sur l'échantillon. Un premier moyen est de chercher, par l'enregistrement du signal électrique envoyé par le récepteur, le maximum de ce signal pour les deux positions du bras du goniomètre correspondant soit à la lumière transmise directement, soit à la lumière réfléchie par la surface de l'échantillon. La différence des angles repérant ces deux positions donne $(\pi/2) - \Phi$. Le deuxième est de repérer, à l'aide de la lunette autocollimatrice, l'image à l'infini de la fente

réfléchi par l'échantillon, puis de faire autocollimation sur lui ; la différence des angles repérant les deux positions du bras du goniomètre nous donne Φ .

Le réglage de la position du goniomètre est jugé satisfaisant quand les deux méthodes donnent le même résultat ; l'angle d'incidence est alors connu à $30''$ près.

Nous verrons une autre utilisation de la lunette autocollimatrice dans le paragraphe qui suit.

3. Méthodes de mesure des facteurs de réflexion. — Puisque l'on dispose d'un récepteur mobile, on peut penser qu'il suffit de mesurer le rapport entre le flux transmis directement et le flux réfléchi par la surface de la couche. Mais, dans les meilleures conditions, la précision obtenue est de l'ordre de 0,5 %, ce qui est, nous l'avons vu, nettement insuffisant. Cela vient du fait que le déplacement du récepteur demande un certain temps pendant lequel on n'a aucun moyen de vérifier si le système électronique est resté stable, puisque l'enregistrement du signal est interrompu. Il faut donc trouver un système permettant de comparer deux flux sans déplacer le récepteur, qui reste dans la direction correspondant à l'angle d'incidence choisi. Ceci peut être obtenu de deux façons différentes :

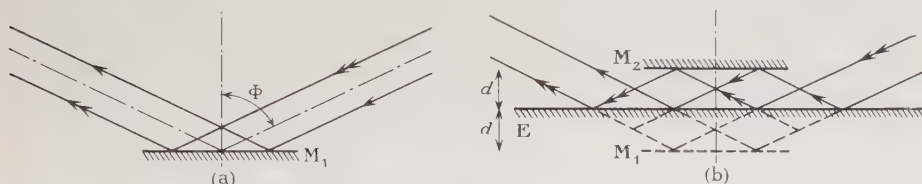


FIG. 19. — a) Position 1 ; b) position 2.

a) par un système du type V-W décrit par Strong [21]. Rappelons-en le principe illustré par la figure 19. Un premier miroir M_1 contenant dans son plan l'axe du goniomètre réfléchit le faisceau de lumière reçu sous l'incidence Φ ; c'est le trajet V (position 1). Dans le trajet W (position 2), le faisceau de lumière, reçu d'abord par l'échantillon E, est réfléchi par un miroir M_2 symétrique de M_1 par rapport à l'échantillon E, puis revient sur l'échantillon. Si les distances entre les plans de M_1 et E et de M_2 et E sont rigoureusement les mêmes, le rapport des flux donne le carré du facteur de réflexion de l'échantillon.

On réalise pratiquement ce système à l'aide d'une équerre dont la base, doucie optiquement, vient se fixer sur la platine centrale du goniomètre. L'autre pan de l'équerre sert de plan de référence ; un glissement par rapport à ce plan permet de passer du trajet V au trajet W. On réalise ce glissement au moyen d'une glissière à rouleaux croisés très précise, de façon à amener en position de travail soit M_1 soit $E + M_2$. Les distances entre E et M_1 et entre E et M_2 sont obtenues à l'aide de cales de verre polies, taillées au micron et vissées sur la partie mobile de la glissière.

Grâce à la lunette autocollimatrice, on peut vérifier dans quelle mesure les plans de M_1 et E sont parallèles. On a obtenu directement, par construction, des

écarts angulaires pour les directions verticale et horizontale de l'ordre de 1'. C'est insuffisant, mais on obtient facilement la confusion totale des normales à ces plans à l'aide d'une cale de papier à cigarette.

L'épaisseur des cales de verre est calculée de façon à pouvoir faire des mesures pour le plus grand nombre d'incidences sans en changer. Un premier jeu de cales permet d'aller de $\Phi = 20^\circ$ à $\Phi = 70^\circ$, un deuxième de $\Phi = 70^\circ$ à $\Phi = 79^\circ$.

La rapidité de la comparaison des flux élimine l'influence des variations de la partie électronique de l'appareillage. Pour un réglage donné, c'est-à-dire lorsqu'on ne fait varier que l'incidence, seules les erreurs de lecture semblent intervenir. L'erreur sur la valeur des facteurs de réflexion est de l'ordre de 0,000 5. D'un réglage à l'autre, on observe des erreurs de 0,001 à 0,002, mais nous avons vu qu'elles sont tolérables.

Cette méthode est donc commode et très précise. Elle a tout de même un inconvénient qui en limite l'emploi ; comme on le voit sur la figure 19, on a besoin d'une surface d'échantillon trois fois plus grande environ que celle dont on aurait besoin si l'on n'avait qu'une seule réflexion. Nous ne pouvons, d'autre part, placer sur notre montage que des échantillons de longueur inférieure à 120 mm ; avec une pupille de 9,3 mm, cela limite l'angle d'incidence à $78^\circ 30'$. Nous avons vu au début de ce chapitre que c'est une incidence souvent insuffisante. Aussi, avons-nous mis au point la méthode suivante.

b) *Méthode par comparaison à un étalon de réflexion.* Le faisceau de lumière est réfléchi successivement soit par le miroir à mesurer, soit par un étalon, les plans de ces deux miroirs étant confondus. Pour des échantillons de 120 mm, on peut alors aller jusqu'à une incidence de $85^\circ 30'$. Ici la difficulté est de trouver un étalon dont le facteur de réflexion soit connu au millième près, de 2 à 12 μ et pour toutes les incidences jusqu'à $85^\circ 30'$; nous y sommes parvenu de la façon suivante.

Nous avons admis que les propriétés optiques de l'or, pour des longueurs d'onde supérieures à 2 μ , peuvent être représentées par les formules dites des « électrons libres » :

$$k^2 - n^2 = \left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right)^2 \frac{1}{1 + (\lambda/\lambda_\tau)^2} - A, \quad 2nk = \left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right)^2 \frac{\lambda}{\lambda_\tau} \frac{1}{1 + (\lambda/\lambda_\tau)^2}.$$

Dans ces formules $n - ik$ est l'indice complexe de l'or, λ la longueur d'onde ; λ_0 , λ_τ et A sont des paramètres. Il s'agit de déterminer ces paramètres pour les miroirs d'or que nous fabriquons par évaporation rapide dans le vide ; connaissant n et k , nous pouvons ensuite calculer les facteurs de réflexion correspondants. Nous ne possédons aucun moyen expérimental de prouver que λ_0 , λ_τ et A sont constants dans l'intervalle spectral 0,9-12 μ . Nous avons pu le vérifier, pour l'intervalle 0,9-2 μ seulement, par deux méthodes : d'une part, en opérant sur couches semi-transparentes, par mesure de leurs transmission, réflexion en incidence normale et épaisseur ; d'autre part, en opérant sur les miroirs étalons eux-mêmes par des mesures de réflexion jusqu'à $78^\circ 30'$ d'incidence (méthode précédente). Il se trouve que les résultats coïncident d'une façon satisfaisante. Nous avons admis que la constance de ces paramètres se conserve au delà de 2 μ .

Il est, par contre, certain que l'un au moins de ces paramètres varie au cours du temps, car on constate une baisse systématique du facteur de réflexion, de

l'ordre de 0,5 % en une semaine pour la réflexion de la vibration parallèle sous 78° d'incidence. Théoriquement, le paramètre A , qui représente l'influence des bandes internes, ne doit pas varier ; c'est ce qu'on vérifie expérimentalement. Mais les données expérimentales ne nous permettent guère de décider si λ_0 , λ_τ ou les deux varient au cours du temps. Il est heureusement possible de montrer que seul λ_τ varie au cours du temps. Nous verrons, en effet, que λ_τ est proportionnel au temps de relaxation. Divers travaux, faits à l'Institut d'Optique ces dernières années [22, 4, 23] sur les propriétés optiques des métaux nobles contenant une impureté, ont montré que λ_0 varie peu alors que λ_τ varie rapidement. Certains de ces travaux ont montré aussi que l'effet de peau anormal est très important dans l'or et qu'en particulier la variation de la proportion des électrons diffusés par la surface, au lieu d'être réfléchis spéculairement, peut modifier considérablement cet effet. On montre, de plus, que cet effet de peau anormal est équivalent à une modification de λ_τ seul en première approximation. Or, la baisse du facteur de réflexion ne dépend que de la contamination de la surface soit par des poussières, soit par des gaz adsorbés, car on n'observe aucune variation des propriétés internes de ces couches telles que les donne la diffraction des rayons X et des électrons, même au bout de plusieurs mois. Nous avons donc admis que les paramètres λ_0 et A ne varient pas dans le temps, ou bien d'un étalon à l'autre ; par contre λ_τ sera déterminé par quelques mesures de réflexion absolues faites avant chaque utilisation de l'étalon et ceci pour une journée au plus. Les valeurs du facteur de réflexion de l'étalon pour la vibration parallèle sont tirées de tables fournies par une calculatrice IBM. Ces tables donnent, pour des valeurs de λ_τ discrètes mais suffisamment rapprochées, les valeurs correspondantes des indices et du facteur de réflexion pour la vibration parallèle, pour les 19 angles d'incidence les plus généralement employés.

4. Précision obtenue sur la mesure de l'indice complexe $n - ik$. — La connaissance de la valeur de l'indice complexe d'un métal est limitée d'abord par les erreurs de mesure (erreurs de lecture ou erreurs systématiques variables d'un réglage à l'autre), puis par la dispersion des résultats quand on passe d'un échantillon à l'autre. Il aurait été souhaitable de séparer complètement ces deux phénomènes ; ce ne fut pas possible dans nos conditions de travail. En effet, la valeur de la réflexion de nos couches diminuant légèrement d'un jour à l'autre, il est indispensable de faire les mesures dans la journée qui suit l'exposition à l'air de la couche étudiée. Or, les mesures à faire sont longues et nombreuses ; il faut environ une heure pour obtenir n et k pour une seule longueur d'onde.

En moyenne, de 0,9 à 2 μ les erreurs ou variations sont de l'ordre de 2 % sur n et de 1 % sur k . Au delà de 2 μ elles croissent avec la longueur d'onde de 2 à 5 % sur n , de 1 à 4 % sur k .

Comme nous ne cherchions pas les propriétés moyennes de nos couches minces, mais que nous nous intéressions seulement aux propriétés du métal dont elles sont faites, nous n'avons retenu que la moyenne des valeurs correspondant aux « meilleures » couches, c'est-à-dire celles présentant les facteurs de réflexion les plus élevés.

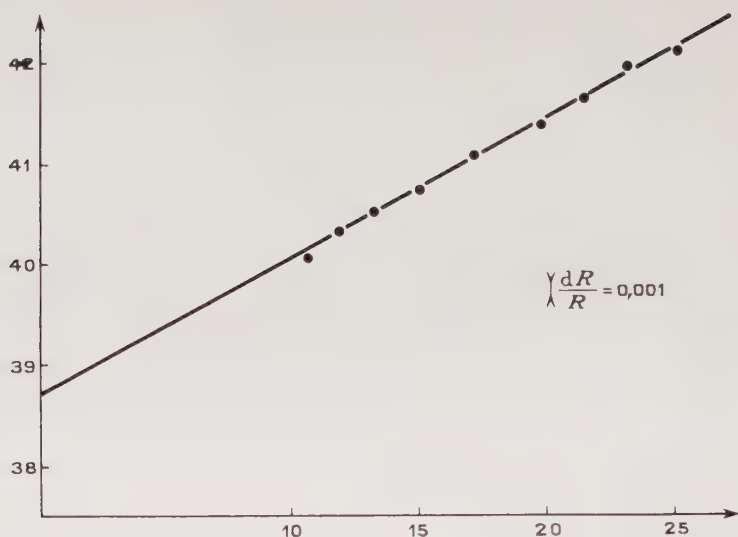


FIG. 20. — Mesures faites sur une couche d'indium pour $\lambda = 2 \mu$.
En abscisse, $x^2 = 1/\cos^2 \Phi$; en ordonnée, $[(1 + R_{\parallel})/(1 - R_{\parallel})] x$.

Précisons que les variations des facteurs de réflexion de nos dépôts au cours du temps nous semblent dues seulement à la contamination de la surface par l'atmosphère et non par une oxydation. En effet, ce sont des variations très faibles — indécélables en incidence normale, de 1 à 2 millièmes par jour pour un facteur de réflexion mesuré à 80° d'incidence — et que nous avons observées sur tous les métaux, or compris. Il est important de savoir qu'il n'y a pas ou peu d'oxydation, car on pourrait craindre une forte variation de la réflexion quand la couche est mise en contact avec l'atmosphère et, par conséquent, ne jamais pouvoir atteindre la réflexion du métal nu.

La figure 20 donne une illustration de notre méthode de mesure et de la précision à laquelle on parvient. Il s'agit des mesures faites sur une couche d'indium pour $\lambda = 2 \mu$. En abscisse nous portons $1/\cos^2 \Phi$, en ordonnée $[(1 + R_{\parallel})/(1 - R_{\parallel})] x$. Les neuf points indiqués correspondent aux résultats des mesures faites pour neuf angles d'incidence allant de 72° à $78^\circ 30'$. On a indiqué sur la figure 20 l'imprécision qu'entraîne une erreur de 0,001 sur la mesure de R .

5. Mesure de la résistivité des dépôts. — Il nous a paru intéressant de connaître la résistivité des couches que nous avons étudiées optiquement. En comparant en effet les valeurs trouvées pour la résistivité de ces dépôts à celles que l'on trouve pour le métal massif correspondant, on a une idée de leur qualité microscopique. Nous verrons aussi que, lorsque pour un métal on peut isoler les phénomènes se rapportant uniquement à l'effet des électrons libres, il est possible de calculer une « résistivité optique » dont la comparaison à la résistivité électrique donne une indication sur l'anisotropie du temps de relaxation des électrons libres.

Les mesures ont été faites sur des couches assez épaisses de l'ordre de $1\,000 \text{ \AA}$;

dans ces conditions, la seule précaution à prendre est d'éliminer les potentiels de contact. Nous avons utilisé pour cela le montage « à quatre pointes ».

On dépose la couche sur un support de verre très bien poli, de forme rectangulaire bien définie. Quatre points A, B, C, D (fig. 21) viennent en contact avec la couche. Avec une pile P et un rhéostat Rh on crée un courant I qui passe dans la couche par l'intermédiaire des pointes C et D, puis dans une résistance R connue. On connaît I en mesurant la différence de potentiel V_1 aux bornes de cette résistance. Pour ne pas modifier la couche, le courant I doit être faible et les mesures rapides. Les points A, B, C, D étant déposées symétriquement, si la couche était indéfinie, on aurait

$$V_2 = V_B - V_A = \frac{R_0 I}{2\pi} \text{Log} \frac{r_1}{r_2},$$

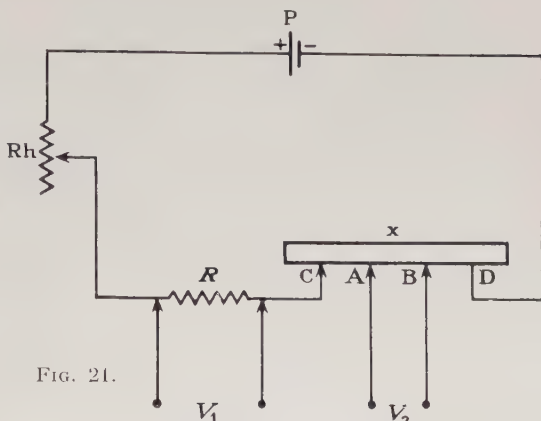
avec $AB = r_1$ et $CD = r_2$; R_0 est la résistivité par unité de surface et d'épaisseur. Les bords de la couche modifient les lignes de courant, mais la différence de potentiel V_2 reste de la forme $R_0 I/P$, où P est un coefficient numérique ne dépendant que des dimensions du dépôt et de la disposition des quatre points. Nous ne nous étendrons pas sur le calcul de ce coefficient, qui a été fait par M^{lle} Leslourdy [22].

La résistivité cherchée est $\rho = PR (V_2/V_1) d$, où d est l'épaisseur de la couche. Cette épaisseur est mesurée à l'aide d'un interféromètre à polarisation, système Françon-Nomarski, qui permet de mesurer une épaisseur de l'ordre de 1 000 Å à mieux de 1 % près, moyennant certaines précautions. Une erreur plus importante sur ρ vient du manque d'homogénéité de la couche en épaisseur, bien que le support ait été placé à 400 mm du creuset. Nous estimons que ρ est connue à 2 % près.

La résistivité d'un métal mesurée sur un dépôt d'épaisseur donnée, même parfait (c'est-à-dire présentant le même nombre de défauts par centimètre cube que le métal massif) peut être différente de celle du métal massif pour plusieurs raisons.

a) Notre méthode de mesure utilise les lignes de courant parallèles au plan du support de la couche; nous mesurons donc la résistivité dans ce plan. Or, nos couches, bien orientées, peuvent être anisotropes; la résistivité mesurée ne sera pas celle du métal massif composé de cristaux désordonnés.

b) A partir des mesures optiques nous verrons que nous pouvons calculer une valeur du libre parcours moyen des électrons libres. Ce libre parcours moyen n'est pas négligeable devant l'épaisseur de nos couches. Les électrons sont freinés par réflexion sur les faces de la lame mince; la résistivité mesurée est supérieure à la



résistivité du métal correspondant d'épaisseur infinie. C'est l'effet de peau, étudié d'une façon précise par Fuchs [27]. Nous trouvons dans une publication de Sondheimer [28] la correction à faire. Cette correction dépend d'un paramètre p qui représente la proportion d'électrons réfléchis spéculairement par les faces de l'échantillon, le reste $1 - p$ étant réfléchi de façon diffuse. On admet généralement que tous les électrons sont réfléchis de façon diffuse ($p = 0$). Des mesures faites dans notre laboratoire sur l'or ne nous semblent pas compatibles avec cette hypothèse, qui n'a jamais été étudiée dans le domaine optique avec toutes les précautions nécessaires. Il semble certain [4] que ce coefficient n'est pas nul pour des couches bien cristallisées et bien planes comme le sont les nôtres. Il nous a été impossible de déterminer directement sa valeur puisqu'il faudrait pouvoir étudier des couches de quelques centaines d'angströms d'épaisseur, c'est-à-dire de l'ordre du libre parcours moyen des électrons ; nous avons vu qu'il n'est pas possible de préparer des dépôts d'indium ou d'étain aussi minces. Par analogie avec les résultats trouvés pour l'or, il nous a semblé raisonnable de prendre la valeur $p = 0,3$ pour ce coefficient. De toute façon, la correction d'effet de peau est de quelques centièmes pour nos dépôts et une erreur importante sur p est tolérable.

c) Enfin, la valeur de la résistivité du métal massif à laquelle on doit comparer la valeur mesurée n'est elle-même pas toujours bien connue ; on peut trouver des valeurs assez différentes d'un auteur à l'autre, ces différences étant probablement dues aux variations de structure des échantillons préparés de diverses façons. Nous avons fait des mesures de résistivité sur des couches d'étain et d'indium, puisque, comme nous le montrerons dans le chapitre IV, il est possible d'étudier optiquement l'effet des électrons libres dans ces métaux.

Le cas de l'indium présente peu de difficultés. Nos couches étaient assez épaisses, de l'ordre de 3 000 Å, pour que l'effet de peau soit négligeable. Nous avons vu, d'autre part, que l'indium a une structure cristalline telle que, bien que nos couches soient très bien orientées, celles-ci puissent être considérées comme isotropes. Enfin, la valeur de la résistivité de l'indium à l'état massif semble être de $8,9 \pm 0,1 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ à 20° C pour tous les auteurs [31, 29]. Nous avons trouvé $9,0 \pm 0,2 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ à 20° C, résultat satisfaisant par conséquent.

Par contre, l'exemple de l'étain illustre bien les difficultés dont nous avons parlé précédemment. Nos mesures faites sur de nombreuses couches d'étain, pour des épaisseurs comprises entre 900 et 1 400 Å, donnent une valeur de $12,8 \pm 0,2 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ à 20° C.

Examinons d'abord les valeurs possibles de la résistivité à l'état massif. Celle-ci est très anisotrope puisque Chalmers [30] trouve, pour un monocristal, $12 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ dans une direction parallèle à l'axe quaternaire et $9,2 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ dans une direction normale à cet axe. Pour des échantillons polycristallins, Pender & McIlwain [31] donnent $11,5 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, tandis que Caswell [10] parle de $11,8 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ (valeurs à 20° C).

Nous avons vu au chapitre II que nos dépôts d'étain étaient parfaitement orientés, l'axe quaternaire étant parallèle au plan du support. Si l'on tient compte de l'anisotropie déduite des valeurs de Chalmers, nos dépôts doivent avoir une résistivité supérieure de 4 % à celle d'un échantillon polycristallin.

Nous verrons, d'autre part, que le libre parcours moyen des électrons de conduc-

tion est de 90 Å environ. Pour une valeur de 0,3 du paramètre p et pour des épaisseurs de l'ordre de 1 000 Å, nos couches doivent présenter une résistivité supplémentaire de l'ordre de 2 %.

Finalement, la « résistivité équivalente » du métal de nos couches d'étain est, compte tenu de ces corrections, de $12,0 \pm 0,2 \mu\Omega\text{.cm}$. Si l'on compare à la valeur moyenne de $11,5 \mu\Omega\text{.cm}$, on trouve une différence de 4 %. Curieusement, Caswell [10] trouve, pour des couches préparées dans des conditions meilleures que les nôtres, un écart semblable pour l'étain, tandis que, comme nous, il ne constate aucun écart pour l'indium. Nous ne voyons pas d'explication à cette légère différence.

IV. Analyse des résultats

1. **Constantes optiques de l'étain et de l'indium.** — Ces deux métaux ont des propriétés optiques très voisines. Nous les analyserons en même temps.

Voici d'abord les indices de l'étain entre 0,9 et 11 μ (tableau I).

TABLEAU I

λ (μ)	n	k	λ (μ)	n	k
0,9	2,80	7,0	1,7	3,15	10,2
0,93	3,00	7,15	2	3,25	12,1
0,96	3,10	7,15	2,2	3,45	13,5
1	3,35	7,35	2,4	3,60	14,8
1,05	3,60	7,5	3,48	5,49	21,5
1,1	3,70	7,55	4	6,75	24,3
1,15	3,75	7,6	4,8	8,8	29,0
1,2	3,70	7,65	5,94	11,0	33,9
1,25	3,75	7,8	7,33	15,4	40
1,3	3,60	7,9	8	17,7	43
1,35	3,45	8,0	9	20	46
1,5	3,10	8,7	11	27	53
1,6	3,10	9,5			

Au delà de 11 μ , n et k deviennent trop grands, les erreurs de mesure entraînent des imprécisions supérieures à 10 %.

L'indium est beaucoup plus réfléchissant que l'étain dans l'infrarouge, aussi les mesures ont-elles été bien plus pénibles. En particulier, au delà de 8 μ il n'a pas été possible d'obtenir pour les valeurs des indices une précision meilleure que 20 %, à la fois parce que ces indices deviennent trop grands et que les propriétés optiques varient trop d'une couche à l'autre pour ces grandes longueurs d'onde. Voici les valeurs de n et k trouvées pour ce métal (tableau II).

Les propriétés optiques de l'étain et de l'indium ont été rarement étudiées, probablement à cause de la difficulté de préparer des couches non diffusantes. Nous n'examinerons pas les mesures faites sur des couches diffusantes ou polies électrolytiquement ; ces mesures ne pouvaient être qu'indicatives.

TABLEAU II

λ (μ)	n	k	λ (μ)	n	k
0,96	1,92	7,95	1,7	2,95	14,0
1	1,96	8,15	2	3,45	15,9
1,05	2,06	8,60	2,3	3,82	17,8
1,1	2,08	8,95	3	5,15	21,7
1,15	2,09	9,30	4	7,65	28,5
1,2	2,11	9,60	4,8	9,9	33
1,3	2,22	10,5	6,3	15	44
1,4	2,32	11,1	8	20	50
1,5	2,6	12,5			

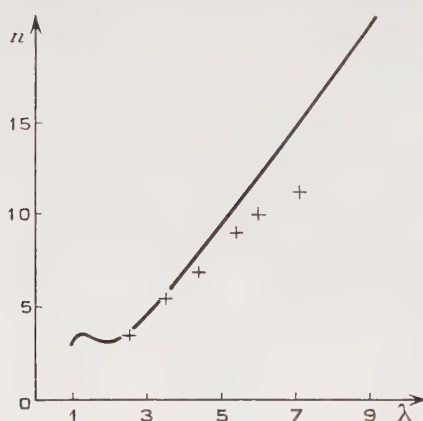


FIG. 22. — Indice de réfraction de l'étain.

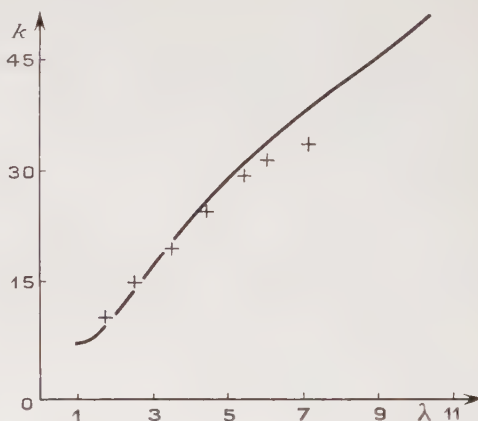


FIG. 23. — Indice d'extinction de l'étain.

On ne peut penser tirer des renseignements précis sur le comportement des électrons libres dans ces couches qui ont toujours une résistivité électrique élevée et des facteurs de réflexion faibles. Les seuls résultats récents pour l'étain paraissent être ceux de Motulevitch & Shubin [6]. Les figures 22 et 23 montrent les courbes de variation $n(\lambda)$ et $k(\lambda)$ que nous avons trouvées, les points isolés correspondant aux mesures de ces auteurs. Ceux-ci ne donnent que peu d'indications sur la structure de leurs dépôts qui sont faits par le procédé de germination dont nous avons parlé dans notre premier chapitre. Les valeurs des indices sont obtenues à partir de mesures de déphasage ; on voit qu'elles sont inférieures aux nôtres pour les grandes longueurs d'onde, ce qui indique un plus faible facteur de réflexion ou, si l'on veut, une résistivité optique plus forte ; nous pensons que cela est dû surtout aux conditions de préparation de leurs dépôts.

Pour l'indium, dont les courbes de variation $n(\lambda)$ et $k(\lambda)$ sont présentées aux figures 24 et 25, nous ne connaissons que des mesures très récentes, faites par Motulevitch & Shubin en 1963 [33]. Comme précédemment, nous avons porté les valeurs qu'ils donnent sur ces figures. On remarque que les valeurs des indices sont plus faibles que les nôtres ; il fallait s'y attendre puisque la résistivité élec-

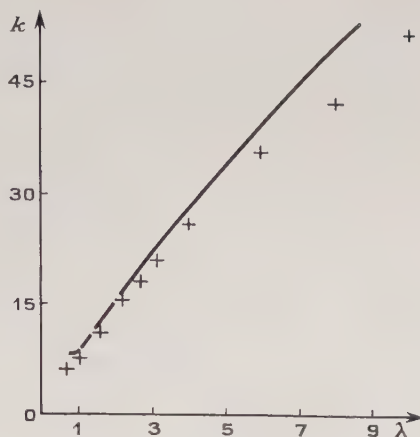
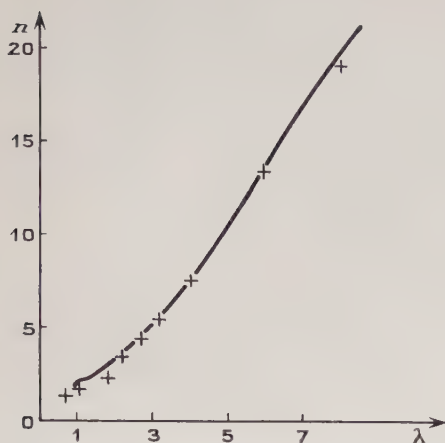


FIG. 24. — Indice de réfraction de l'indium. FIG. 25. — Indice d'extinction de l'indium.

trique de leurs couches est supérieure de 56 % à la résistivité de l'indium massif, tandis que les nôtres ne le sont que de 2 %.

Considérons l'ensemble de ces résultats. Pour $\lambda > 3 \mu$ nous voyons n et k croître très rapidement ; il est raisonnable de penser que ce phénomène est dû à l'absorption de la lumière par les électrons libres, responsables de la bonne conductivité de ces métaux. Pour $\lambda < 3 \mu$, la situation est plus complexe ; nous pouvons prévoir l'existence de bandes d'absorption photoélectriques, plus importantes d'ailleurs pour l'étain que pour l'indium, puisque pour ce dernier l'indice n diminue plus rapidement. Nous allons maintenant tenter d'interpréter ces résultats. Pour cela, nous allons d'abord rappeler, dans les paragraphes qui suivent, les théories sur lesquelles nous allons nous appuyer.

2. Théorie des propriétés optiques des métaux. — La théorie des propriétés optiques des métaux reste basée sur des schémas très classiques et n'a que peu évolué ces dernières années. Nous en rappellerons les grandes lignes seulement pour fixer les notations et préciser les approximations à partir desquelles elle a été établie. Dans les paragraphes suivants nous traiterons des perfectionnements récents qui nous intéressent (effet anormal de peau, influence de l'anisotropie, corrélation entre électrons).

Établissons d'abord les relations existant entre l'indice complexe $n - ik$ et les propriétés électromagnétiques du métal supposé isotrope et non magnétique. Celles-ci sont caractérisées par deux grandeurs, la constante diélectrique ϵ et la conductivité σ reliant le champ électrique $\vec{E}$ respectivement au courant de déplacement $\vec{i}_d$ et au courant de conduction $\vec{i}_c$:

$$(3) \quad \vec{i}_d = \frac{\epsilon}{4\pi} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad \text{et} \quad \vec{i}_c = \sigma \vec{E}.$$

Ces courants et le champ électrique sont liés au champ magnétique $\vec{H}$ par les équations de Maxwell :

$$(4) \quad \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} = -\text{rot } \vec{E} \quad \text{et} \quad \frac{4\pi}{c} (\vec{i}_c + \vec{i}_d) = \text{rot } \vec{H}.$$

Si l'onde incidente est monochromatique, de longueur d'onde λ , on tire de (3) et (4)

$$(5) \quad \Delta \vec{E} = \frac{1}{c^2} \left(\varepsilon - \frac{2\mathbf{i}\lambda}{c} \sigma \right) \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2},$$

équation caractéristique de propagation dans le milieu d'indice complexe $n - \mathbf{i}k$ tel que

$$(6) \quad (n - \mathbf{i}k)^2 = \varepsilon - (2\mathbf{i}\lambda/c) \sigma.$$

D'où les relations fondamentales :

$$(7) \quad n^2 - k^2 = \varepsilon, \quad c n k / \lambda = \sigma.$$

1. Théorie de Drude. — On va considérer que chaque électron du métal se meut, sous l'action du champ $\vec{E}_x$ dans la direction $\vec{x}$, suivant une loi de la forme

$$(8) \quad \frac{d^2 \vec{x}}{dt^2} + \frac{1}{\tau} \frac{d\vec{x}}{dt} + \left(\frac{2\pi}{\lambda_\mu} \right)^2 \vec{x} = -\frac{e}{m} \vec{E}_x.$$

Dans cette équation, τ est un temps de relaxation, le terme lui correspondant dans (8) étant un terme de freinage de notre électron par le réseau et les autres électrons, λ_μ est la longueur d'onde propre de cet électron.

Dans un champ électrique alternatif $\vec{E}_x = \vec{E}_{0x} \exp(2\pi \mathbf{i} c t / \lambda)$, nous cherchons la solution stationnaire $\vec{x} = \vec{x}_0 \exp(2\pi \mathbf{i} c t / \lambda)$. Nous trouvons, en posant $\lambda_\tau = 2\pi c \tau$,

$$(9) \quad \vec{x}_0 = -\frac{e \lambda^2}{4 \pi^2 m c^2} \vec{E}_{0x} \frac{1 - (\lambda / \lambda_\mu)^2 - \mathbf{i} (\lambda / \lambda_\tau)}{[1 - (\lambda / \lambda_\mu)^2]^2 + (\lambda / \lambda_\tau)^2}.$$

Nous avons, d'autre part,

$$(10) \quad (n - \mathbf{i}k)^2 = 1 + 4\pi (\vec{P}_{x_0} / \vec{E}_{x_0}),$$

où $\vec{P}_{x_0}$ est la polarisation ; notre électron contribue à la polarisation totale pour la quantité $e x_0$.

Soit maintenant N_i le nombre d'électrons ayant la longueur d'onde propre λ_μ^i et le temps de relaxation τ_i . De (9) et (10), on tire immédiatement les formules de Ketteler et Helmholtz :

$$(11) \quad \left\{ \begin{aligned} \varepsilon - n^2 - k^2 &= 1 - \sum_i \left(\frac{\lambda}{\lambda_0^i} \right)^2 \frac{1 - (\lambda / \lambda_\mu^i)^2}{[1 - (\lambda / \lambda_\mu^i)^2]^2 + (\lambda / \lambda_{\tau_i})^2}, \\ \sigma &= \frac{n k}{\lambda} = \frac{1}{2} \sum_i \left(\frac{\lambda}{\lambda_0^i} \right)^2 \frac{1}{\lambda_{\tau_i} [1 - (\lambda / \lambda_\mu^i)^2]^2 + (\lambda / \lambda_{\tau_i})^2}, \end{aligned} \right.$$

où l'on a posé $(\lambda_0^i)^{-2} = N_i e^2 / \pi m c^2$.

Pour les champs de faibles énergies, par conséquent dans l'infrarouge, les électrons liés fortement au noyau, c'est-à-dire ceux appartenant aux couches internes, vont apporter une faible contribution à ε et σ . En effet, les longueurs d'onde propres λ_μ^i de ces électrons sont très petites et l'on voit que dans (11) leur contribution tend vers un terme constant pour ε et un terme λ^{-2} pour σ .

La contribution importante vient, au contraire, des électrons libres ou électrons de conduction, pour lesquels $\lambda_\mu^{-1} = 0$. En première approximation on peut écrire (11) sous la forme

$$(12) \quad \left\{ \begin{aligned} n^2 - k^2 &= - \left(\frac{\lambda}{\lambda_0} \right)^2 \frac{1}{1 + (\lambda/\lambda_\tau)^2} + \mathcal{P}, \\ \frac{n k}{\lambda} &= \frac{1}{2 \lambda_\tau} \left(\frac{\lambda}{\lambda_0} \right)^2 \frac{1}{1 + (\lambda/\lambda_\tau)^2}, \end{aligned} \right.$$

où, cette fois, $\tau = \lambda_\tau / 2 \pi c$ est le temps de relaxation des électrons de conduction $\lambda_0^{-2} = N e^2 / \pi m c^2$, N étant le nombre d'électrons de conduction. Enfin $\mathcal{P}$ est une constante représentant l'effet de polarisation des couches internes, dans laquelle on a l'habitude d'englober l'effet de la polarisation atomique.

Ces formules (12) ne représentent bien la constante diélectrique et la conductivité que dans l'infrarouge lointain. Pour représenter les valeurs observées dans le proche infrarouge nous devons leur ajouter des termes correspondant aux électrons liés. Ceux-ci peuvent être de plusieurs sortes et, par conséquent, donner différentes bandes d'absorption. Comme l'indiquent les formules (11), les électrons liés appartenant à une seule bande apporteront à la constante diélectrique ϵ et à la conductivité σ des contributions partielles ϵ' et σ' données par les formules

$$(13) \quad \left\{ \begin{aligned} \epsilon' &= - \left(\frac{\lambda}{\lambda'_0} \right)^2 \frac{1 - (\lambda/\lambda'_\mu)^2}{[1 - (\lambda/\lambda'_\mu)^2]^2 + (\lambda/\lambda'_\tau)^2}, \\ \sigma' &= \frac{1}{2} \left(\frac{\lambda}{\lambda'_0} \right)^2 \frac{1}{\lambda'_\tau [1 - (\lambda/\lambda'_\mu)^2]^2 + (\lambda/\lambda'_\tau)^2}. \end{aligned} \right.$$

Si cette bande d'absorption est située dans l'infrarouge assez proche ($\lambda'_\mu < 2 \mu$) il sera facile d'en estimer la forme, c'est-à-dire les paramètres λ'_0 , λ'_μ , λ'_τ et, par conséquent, de corriger notre estimation des paramètres λ_0 et λ_τ relatifs aux électrons libres.

2. Théorie quantique. — Nous nous sommes étendu sur la théorie simple de Drude, car nous allons voir que la mécanique quantique n'apporte pas de changements importants à la théorie classique et qu'elle permet simplement de préciser la signification de certains paramètres. Nous ne rappellerons que pour mémoire la théorie de Kramers & Heisenberg [34] qui, si elle réussit à introduire la distinction entre électrons libres et électrons liés, ne parvient pas à leur attribuer des temps de relaxation. En fait, il ne nous semble pas exister actuellement une théorie quantique rigoureuse comprenant de telles relaxations. Cependant, on a pu élaborer une théorie quantique qui les introduit d'une façon formelle. Nous la trouvons dans H. Ehrenreich & H. R. Philipp [35] qui proposent, dans nos notations, les formules suivantes :

$$(14) \quad (n - i k)^2 = 1 - \left(\frac{\lambda}{\lambda_0} \right)^2 \frac{1}{1 + i (\lambda/\lambda_\tau)} - \frac{e^2}{m^* \pi^2} \int \sum_{11'} f_1(k) f_{11'}^\mu g_{11'} d^3 k.$$

Ici,

$$(15) \quad \frac{1}{m^*} = \frac{1}{12 \pi^3 \hbar^2 N} \int \nabla_k^2 [c_1(k)] d^3 k = \frac{1}{12 \pi^3 \hbar^2 N} \int v dS,$$

où v est la vitesse de Fermi, la dernière intégrale s'étendant sur toute la surface de Fermi.

m^* est ce qu'on appelle la masse optique définie par Cohen [36], $f_1(k)$ est la distribution de Fermi pour l'état k dans la bande l , f_{11}^{μ} est une force d'oscillateur interbande, $\tau_{11'}$ étant un temps de relaxation interbande, tandis que

$$\hbar \omega_{11'} = \dot{C}_1(k) - \dot{C}_{1'}(k),$$

où $\dot{C}_1(k)$ est l'énergie de l'électron de Bloch k dans la bande l . Enfin on pose

$$(16) \quad g_{11'} = 1 / \left[\left(\omega + \frac{i}{\tau_{11'}} \right)^2 - \omega_{11'}^2 \right].$$

Comparons maintenant les formules (14) aux formules classiques (12); nous voyons de grandes ressemblances entre elles, allant jusqu'à l'identité pour la partie relative aux électrons libres. La formule (15) apporte une précision importante car elle permet de relier les propriétés optiques du métal dans l'infrarouge aux propriétés de la surface de Fermi et, par cet intermédiaire, à ses propriétés électriques.

Si nous considérons maintenant le dernier membre de la formule (14), nous pouvons voir que les maxima de l'absorption photoélectrique ne sont plus, comme dans les formules classiques, liées uniquement aux fréquences de résonance c/λ_u mais aux propriétés de symétrie de certains points du réseau cristallin. Connaissant, par conséquent, la structure de bandes du métal considéré, on peut relier, comme l'ont fait Ehrenreich & Philipp pour l'argent et le cuivre, certaines particularités de cette structure aux maxima et aux minima d'absorption photoélectrique. Malheureusement, la structure des bandes de l'étain et de l'indium n'a pas encore été calculée et nous ne pourrions pas utiliser ces rapprochements.

Remarquons enfin que le terme $g_{11'}$, donné par la formule (16), n'est pas celui auquel on pourrait s'attendre, connaissant les formules classiques. Ce détail ne doit pas trop nous inquiéter, $g_{11'}$ ayant été introduit d'une façon purement formelle. Nous admettons simplement la validité des formules classiques (12) pour la représentation des phénomènes observés.

3. Effet de peau anormal. — Dans l'infrarouge, c'est-à-dire pour des champs de très haute fréquence, il vient s'ajouter aux phénomènes macroscopiques que nous venons d'étudier, un phénomène microscopique qui apparaît lorsque le libre parcours moyen des électrons libres devient comparable à la longueur d'onde et à la profondeur de la pénétration $\delta = \sqrt{m c^2 / 4 \pi N e^2}$. La densité de courant $\vec{J}$ n'est plus déterminée par le champ électrique $\vec{E}$ seul, mais aussi par le mouvement des électrons situés à une distance comparable au libre parcours moyen; ces électrons viennent de régions où le champ électrique prend une valeur différente. On n'a donc plus la loi d'Ohm $\vec{J} = \sigma \vec{E}$. On aboutit à une équation intégrale pour le champ électrique que Dingle a étudiée avec soin. Nous nous contenterons de donner le résultat des calculs de Dingle [37] dans les approximations qui nous intéressent. Nous trouvons, dans nos notations, les expressions

$$(17a) \quad k^2 - n^2 = \left(\frac{\lambda}{\lambda_0} \right)^2 \frac{1}{1 + x^2} \left[1 - \frac{3}{8\sqrt{2}} \frac{v}{c} (1 - p) \frac{\lambda}{\lambda_0} \frac{x}{(1 + x^2)^{3/2}} \times \right. \\ \left. \times \frac{1 + 2\alpha - x^2 + 2\sqrt{\alpha^2 + x^2}}{(\alpha + \sqrt{\alpha^2 + x^2})^{1/2}} \right] - \mathcal{P},$$

$$(17b) \quad 2 n k = \left(\frac{\lambda}{\lambda_0} \right)^2 \frac{x}{1+x^2} \left[1 + \frac{3}{8\sqrt{2}} \frac{v}{c} (1-p) \frac{\lambda_\tau}{\lambda_0} \times \right. \\ \left. \times \frac{(1-x^2)\alpha - 2x^2 + (1-x^2)\sqrt{\alpha^2+x^2}}{(1+x^2)^{3/2}(\alpha + \sqrt{\alpha^2+x^2})^{1/2}} \right],$$

où v est la vitesse de Fermi, p la proportion d'électrons réfléchis spéculairement par la surface. On a posé $x = \lambda/\lambda_\tau$ et $\alpha = 1 - \bar{p} (1+x^2) (\lambda_0/\lambda)^2$.

Nous voyons que les formules de Dingle sont très analogues à nos formules (12). Il s'ajoute seulement des termes correctifs qui, dans le cas de l'étain et de l'indium, restent faibles.

D'autre part, nous ne devons pas oublier que nos mesures de réflexion sont faites à des incidences Φ très fortes, comprises entre 72° et $85^\circ 30'$. L'impédance complexe mesurée n'est pas celle que donnerait l'effet de peau anormal en incidence normale. Collins [38] a étudié l'effet de peau anormal dans le cas de l'incidence oblique ; la formule (5.16) de son article donne la correction à faire. On trouve qu'il suffit de diminuer Φ de la quantité $4 \sin^2 \Phi / (1+p)$.

4. Collisions électron-électron. — Ces collisions entre électrons libres diminuent le temps de relaxation, donc λ_τ . En général, la théorie prévoit un effet très faible [39]. Une seule théorie [40] prévoit la variation suivante :

$$(18) \quad \left(\frac{1}{\lambda_\tau} \right)_{\text{obs.}} = \frac{1}{\lambda_\tau} + \frac{1}{\lambda_{ee}} \left(\frac{\hbar c}{k T} \right)^2 \frac{1}{\lambda^2},$$

observable dans l'infrarouge si λ_{ee} est assez petit.

3. Calcul des constantes électroniques à partir des propriétés optiques. —

1. Connaissant les valeurs de n et k pour l'étain et l'indium, nous pouvons maintenant calculer $n^2 - k^2$ et $2 n k$ et essayer de représenter les variations de ces quantités en fonction de la longueur d'onde par les diverses formules apparues dans le paragraphe précédent.

Nous allons voir que les équations correspondant à la théorie la plus élémentaire, la théorie des « électrons libres », sont utilisables en première approximation.

Rappelons ces équations :

$$(12) \quad \begin{cases} n^2 - k^2 = - \left(\frac{\lambda}{\lambda_0} \right)^2 \frac{1}{1 + (\lambda/\lambda_\tau)^2} + \mathcal{P}, \\ 2 n k = \frac{\lambda}{\lambda_\tau} \left(\frac{\lambda}{\lambda_0} \right)^2 \frac{1}{1 + (\lambda/\lambda_\tau)^2}. \end{cases}$$

Il s'agit, par conséquent, d'estimer les paramètres $\mathcal{P}$, $\lambda_0 = \sqrt{\pi m c^2 / N e^2}$ et $\lambda_\tau = 2 \pi c \tau$.

Pour cela, négligeant d'abord $\mathcal{P}$ devant $(\lambda/\lambda_0)^2 [1 + (\lambda/\lambda_\tau)^2]$, nous traçons, comme le recommande Motulevitch [6], $2 n k / \lambda (k^2 - n^2)$ en fonction de λ^{-2} ; les figures 26 pour l'étain et 27 pour l'indium représentent ces courbes. Nous voyons que ce sont approximativement des droites dont les ordonnées à l'origine sont des valeurs approchées de λ_τ^{-1} . D'après la formule (18), nous pourrions déduire λ_{ee} des pentes de ces droites. Il faut nous en garder : nous aurions dû prendre comme ordonnées non pas $2 n k / \lambda (k^2 - n^2)$ mais $2 n k / \lambda (k^2 - n^2 + \mathcal{P})$, où $\mathcal{P}$

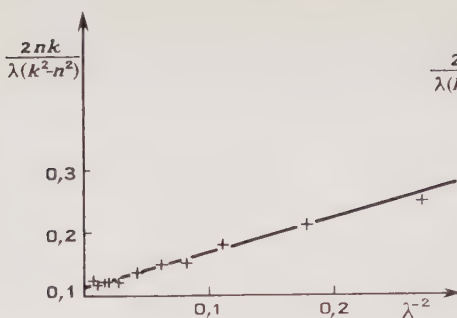


FIG. 26. — Étain.

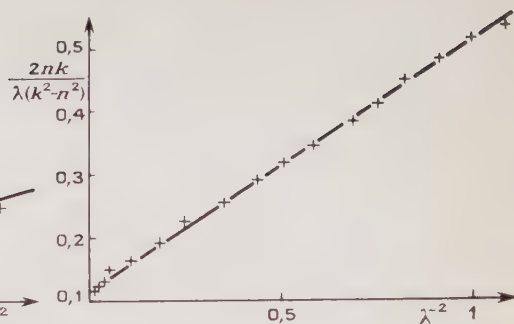


FIG. 27. — Indium.

reste assez grand à cause de la proximité des bandes d'absorption du proche infrarouge ; nous négligeons un terme de la forme $\rho [1 + (\lambda/\lambda_\tau)^2]/\lambda^2$, difficile à distinguer d'un terme en λ^{-2} .

Ces représentations nous donnent une première approximation pour les paramètres λ_τ . Nous traçons ensuite $k^2 - n^2$ en fonction de $\lambda^2/[1 + (\lambda/\lambda_\tau)^2]$ qui donnent les valeurs approchées de λ_0 .

Nous trouvons ainsi :

pour l'étain, $\lambda_\tau \simeq 8,5 \mu$, $\lambda_0^{-2} \simeq 41 \mu^{-2}$;

pour l'indium, $\lambda_\tau \simeq 8,3 \mu$, $\lambda_0^{-2} \simeq 65 \mu^{-2}$.

Nous devons montrer maintenant que cette représentation se justifie a posteriori.

Il faut estimer ρ et l'effet anormal de peau et montrer que cela n'entraîne que de faibles corrections sur λ_0 et λ_τ .

D'après Dingle [37] et les formules (11), nous pouvons écrire

$$\rho = 1 + \rho_n + \sum_i \rho_i,$$

où $\alpha_n = 4\pi \rho_n/E$, α_n étant la polarisabilité du noyau, tandis que les ρ_i , correspondant chacun à une bande d'absorption, sont donnés par des équations dont la forme est celle de $n^2 - k^2$ dans les formules (11).

Si ρ_n est connu, $\sum_i \rho_i$, représentant l'effet des couches internes, ne l'est pas a priori. Il faudrait d'ailleurs, pour évaluer complètement ce dernier terme, connaître n et k dans tout le spectre. Heureusement, nous savons que l'influence des bandes d'absorption du visible et de l'ultraviolet est faible dans l'infrarouge ; nous la négligerons. Par contre, les valeurs élevées de n et k que nous observons dans le proche infrarouge signalent la présence d'absorption dont nous pouvons tenir compte de la façon suivante.

Les valeurs approchées de λ_0 et λ_τ nous permettent de calculer des quantités $k^2 - n^2$ et $2nk$ relatives aux seuls électrons libres, toujours grâce aux équations (12). Ces quantités sont petites dans le proche infrarouge et des erreurs sur nos paramètres λ_0 et λ_τ ont peu d'importance. En retranchant alors ces quantités calculées des quantités expérimentales correspondantes, nous pouvons observer les bandes d'absorption photoélectrique du proche infrarouge sans l'effet des électrons libres. Nous avons représenté ces différences en fonction de λ^{-1} sur les figures 28 et 29 pour l'étain et les figures 30 et 31 pour l'indium.

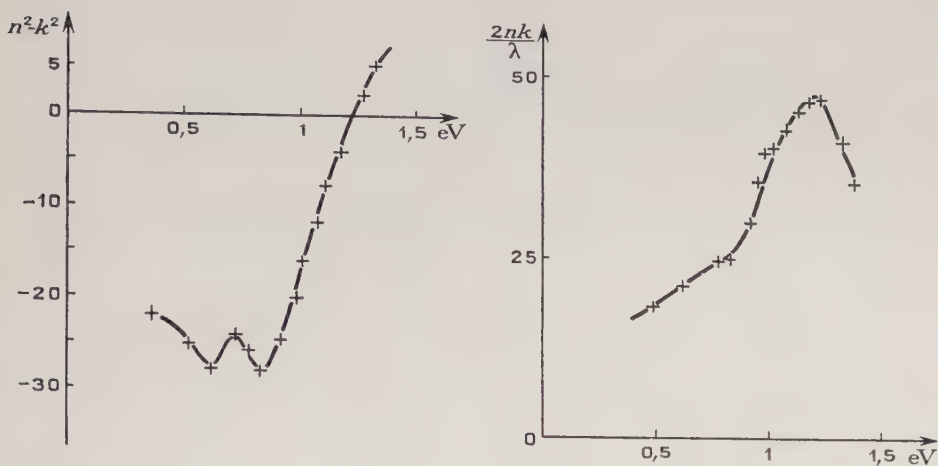


FIG. 28 et 29. — Étain.

Pour l'étain, on observe une très forte bande d'absorption centrée sur $1,05 \mu$. Nous avons représenté approximativement cette bande par les formules (13), en estimant grossièrement les paramètres λ'_μ , λ'_0 et λ'_τ à partir de sa forme au voisinage de son maximum. D'où le calcul du coefficient $\mathcal{P}_1$ qui lui correspond, pour des longueurs d'onde supérieures à 2μ par exemple. Nous n'avons pas tenu compte de la deuxième bande centrée sur $1,9 \mu$; l'influence des erreurs expérimentales dans ce domaine est assez importante. D'autre part, il se pourrait que nous soyons en présence de l'effet des collisions électron-électron représenté par la formule (18). En retraçant la droite représentant les variations de

$$[2nk - (2nk)_i]/\lambda(k^2 - n^2 + \rho)$$

[où $(2nk)_i$ est la valeur calculée à partir de (13) pour la bande dont nous avons tenu compte] en fonction de λ^{-2} , on obtient une valeur plus exacte pour λ_τ , puis pour λ_0 .

Pour l'indium, on voit sur la figure 31 que si les deux bandes ont leurs maxima placés aux mêmes énergies que pour l'étain, la bande centrée aux environs de 1μ est ici peu apparente. C'est d'ailleurs ce qu'on pouvait prévoir, l'indice de l'indium étant très inférieur à celui de l'étain dans le proche infrarouge. Comme nous avons constaté que l'introduction de la valeur relativement importante de ρ pour l'étain dans les formules (12) n'entraînait qu'une variation très faible des valeurs de λ_0 et λ_τ , cette correction n'a pas à être mise en œuvre pour l'indium.

Nous avons affirmé dans le paragraphe précédent que le calcul de l'effet de peau anormal se faisait à partir des formules (17) données par Dingle [37]; ce sont des formules approchées dont les conditions de validité, d'après cet auteur, s'écrivent

$$(19) \quad \begin{cases} |\xi| = \left| \left(\frac{\lambda}{\lambda_0} \right)^2 \left(\frac{v}{c} \right)^2 \frac{1}{[1 - i(\lambda/\lambda_\tau)]^3} \right| \ll 1, \\ |\eta| = \left| \left(\frac{\lambda_\tau}{\lambda} \right)^2 \left(\frac{v}{c} \right)^2 \frac{1}{[1 + i(\lambda_\tau/\lambda)]^2} \right| \ll 1; \end{cases}$$

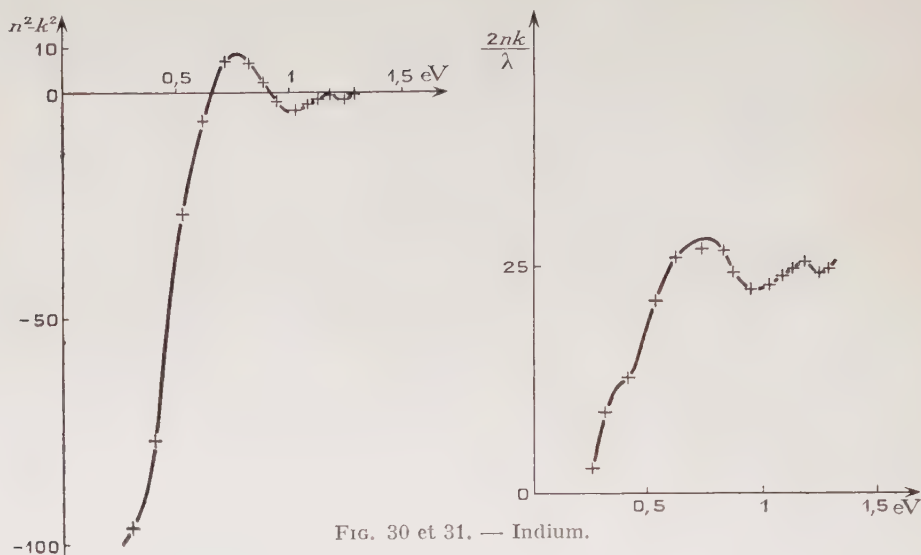


FIG. 30 et 31. — Indium.

$v = (\hbar/mc) (3N^*/8\pi)^{1/3}$ est la vitesse de Fermi, N^* est le « nombre effectif » d'électrons libres, que l'on peut calculer approximativement à partir de $\lambda_0^{-2} = (e^2/\pi c^2) (N/m)^*$. On vérifie alors facilement que les conditions (19) sont remplies pour les deux métaux étudiés.

Enfin, le coefficient p apparaissant dans les formules (17) est totalement inconnu. Cette question a été discutée précédemment dans notre étude sur la mesure de la résistivité électrique. Rappelons simplement que nous avons choisi $p = 0,3$.

Nous possédons maintenant tous les éléments nécessaires pour calculer les corrections dues à cet effet de peau anormal, y compris l'effet de peau anormal en incidence oblique. On constate de nouveau que ces corrections sont faibles, entraînant des variations sur λ_0 et λ_τ de quelques centièmes.

2. Résultats. — Nous avons trouvé pour l'indium :

$\lambda_\tau = 2\pi c\tau = 8,5 \pm 0,2 \mu$ et $\lambda_0^{-2} = Ne^2/\pi mc^2 = 65 \pm 2 \mu^{-2}$,
ce qui donne un nombre effectif d'électrons libres $n^* = 1,86 = N^*/N$ par atome. Avec ces données, on peut calculer la résistivité optique

$$\rho_{\text{opt.}} = (2/c) (\lambda_0^2/\lambda_\tau) = 10,9 \mu\Omega.\text{cm.}$$

Si, d'autre part, on tient à utiliser la formule (18) de Gurzhi pour les collisions électron-électron, on trouve une valeur pour λ_{ee} de 150μ environ, ce qui paraît un ordre de grandeur raisonnable.

Pour l'étain, les choses se présentent d'une façon plus complexe car nous avons vu que nos couches étaient très bien orientées et que nous savons ce métal très anisotrope. Nous allons montrer que l'indice complexe que l'on mesure par notre méthode est celui d'une direction parallèle au plan de la couche. En effet, nous mesurons le facteur de réflexion $R_{\parallel}$ qui, si $n_s - ik_s$ est l'indice dans une direction normale au plan de la couche et $n_p - ik_p$ l'indice dans une direction parallèle à ce plan, est donné par [43]

$R_{\parallel} = [(n_p - i k_p)^2 \cos \Phi - (a_p - i b_p)] / [(n_p - i k_p)^2 \cos \Phi + a_p - i b_p]$,
 où a_p et b_p sont donnés par les relations suivantes :

$$(20) \quad \begin{cases} a_p^2 - b_p^2 = (n_p^2 - k_p^2) A - 2 n_p b_p B, \\ 2 a_p b_p = 2 n_p k_p A + (n_p^2 - k_p^2) B, \end{cases}$$

avec

$$A = 1 - [\sin^2 \Phi (n_s^2 - k_s^2) / (n_s^2 + k_s^2)^2], \quad B = \sin^2 \Phi 2 n_s k_s / (n_s^2 + k_s^2)^2.$$

Comme dans l'infrarouge les indices sont grands, nous pouvons écrire, par exemple,

$$2 a_p b_p = 2 n_p k_p \left[1 - \sin^2 \Phi \frac{n_s^2 - k_s^2}{(n_s^2 + k_s^2)^2} \left(1 - \frac{n_p^2 - k_p^2 n_s k_s}{n_s^2 - k_s^2 n_p n_p} \right) \right] \simeq 2 n_p k_p.$$

On a un résultat équivalent pour la première relation (20).

Nous voyons donc que, même en incidence très oblique, l'indice mesuré sera toujours $n_p - i k_p$.

Par conséquent, les propriétés optiques de l'étain, dans un plan normal à un des axes binaires du réseau cristallin, seront caractérisées dans l'infrarouge par les paramètres suivants : $\lambda_\tau = 9,0 \pm 0,2 \mu$ et $\lambda_0^{-2} = 43 \pm 2 \mu^{-2}$, ce qui donne un nombre effectif d'électrons libres $N^*/N = 1,29$ et une résistivité de $15,6 \mu\Omega \cdot \text{cm}$.

Revenons enfin un instant sur le cas du cadmium. Sa résistivité électrique est de $7,6 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, sa résistivité optique est probablement voisine de cette valeur. Dans la série Sn, In, Cd, Ag, les résistivités optiques vont en décroissant, donc, pour une longueur d'onde donnée, les facteurs de réflexion vont en croissant. Par conséquent, même si nous avons résolu le problème de la préparation des couches minces de cadmium, nous aurions eu les plus grandes difficultés à mesurer avec suffisamment de précision leurs indices n et k dont les valeurs sont encore plus élevées que celles des indices de l'indium.

4. Comparaison des propriétés optiques et électriques. — 1. Indium. — Sa résistivité électrique est de $9,0 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ tandis que nous avons trouvé une résistivité optique de $10,9 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, soit une différence de 20 %. On peut expliquer ce fait par un certain nombre de raisons. On peut, par exemple, supposer qu'il existe vers 5μ une légère bande d'absorption que nos mesures n'ont pu mettre en évidence. Il est possible aussi que cela puisse venir de la mauvaise qualité de nos couches qui, réfléchissant moins qu'elles ne devraient, présentent une conductivité optique plus faible. Mais nous allons montrer qu'il est probable que cette différence vient d'une propriété de l'indium lui-même que nous avons négligée jusque-là.

En effet, comme nous l'avons vu au paragraphe IV.2, toutes les théories classiques ou quantiques prévoient que, toutes corrections faites, les résistivités optique et électrique ont même valeur $N^* e^2 \tau / m$, mais à la condition que les surfaces de même énergie dans l'espace réciproque soient des sphères. Or, on sait que, contrairement aux métaux alcalins ou aux métaux nobles, les métaux polyvalents tels que ceux que nous venons d'étudier sont loin de posséder cette propriété. Suivant les idées de Kaganov & Slezov [43] et de Rayne [42], nous allons supposer qu'il existe un temps de relaxation $\tau = \tau(\vec{k})$ fonction du vecteur d'onde $\vec{k}$ et que la fonction f de distribution des électrons est donnée par l'équation de Boltzmann habituelle :

$$(21) \quad \mathbf{i} \omega f + v_z \frac{\partial f}{\partial z} + \frac{f}{\tau} = -e \frac{\partial f_0}{\partial \mathcal{E}} \vec{E} \cdot \vec{v},$$

où $\vec{v}$ est la vitesse de l'électron, $\mathcal{E}$ l'énergie et $\vec{E}$ le champ électrique donné par les équations de Maxwell :

$$(22) \quad \text{rot } \vec{H} = \frac{4\pi}{c} \vec{J} + \frac{\mathbf{i} \omega}{c} \rho \vec{E}, \quad \text{rot } \vec{E} = -\frac{\mathbf{i} \omega}{c} \vec{H};$$

ρ est la constante représentant l'effet de polarisation des couches internes et celle du noyau ; $\vec{J}$, densité de courant, est relié à f par la relation

$$\vec{J} = \frac{2e}{(2\pi)^3} \int \vec{v} f d^3k.$$

Nous avons vu que l'effet de peau était faible pour l'indium ; cela revient à dire que dans l'équation de Boltzmann (21), nous pouvons négliger le terme en $\partial f / \partial z$. D'autre part, nos couches ne présentant pas d'orientation privilégiée dans un plan parallèle à sa surface, il suffit d'étudier ce qui se passe pour une onde plane polarisée suivant Ox. Nous avons $E_y = E_z = 0$ et

$$f = -\frac{1}{\mathbf{i} \omega} \frac{e}{1 - (\mathbf{i} / \omega \tau)} \frac{\partial f_0}{\partial \mathcal{E}} E_x v_x,$$

d'où

$$J_x = -\frac{2e^2 E_x}{(2\pi)^3 \mathbf{i} \omega} \int \frac{v_x^2}{1 - (\mathbf{i} / \omega \tau)} \frac{\partial f_0}{\partial \mathcal{E}} d^3k,$$

soit

$$J_x = \frac{2e^2 E_x}{(2\pi)^3 \mathbf{i} \omega h} \int \frac{1}{1 - (\mathbf{i} / \omega \tau)} \frac{v_x^2}{v} dS,$$

où l'intégration se fait sur la surface de Fermi.

En portant dans les équations de Maxwell (20) on obtient

$$\frac{d^2 E_x}{dz^2} = -\frac{\omega^2}{c^2} \left[\rho - \frac{e^2}{\omega^2 \pi^2 h} \int \frac{1}{1 - (\mathbf{i} / \omega \tau)} \frac{v_x^2}{v} dS \right] E_x.$$

Or, par définition, l'indice $(n - \mathbf{i} k)_x$ pour la direction $\vec{Ox}$ est donnée par

$$\frac{d^2 E_x}{dz^2} = -\frac{\omega^2}{c^2} (n - \mathbf{i} k)_x^2 E_x.$$

On a donc :

$$(23) \quad \begin{cases} (n^2 - k^2)_x = -\frac{e^2}{\omega^2 \pi^2 h} \int \frac{1}{1 + (1/\omega \tau)^2} \frac{v_x^2}{v} dS, \\ (2nk)_x = \frac{e^2}{\omega^3 \pi^2 h} \int \frac{1}{1 + (1/\omega \tau)^2} \frac{1}{\tau} \frac{v_x^2}{v} dS; \end{cases}$$

lorsque $\omega \rightarrow 0$, on a, d'après (7) et (23),

$$\sigma_x = \left(\frac{nk\omega}{2\pi} \right)_x = \frac{2e^2}{(2\pi)^3 h} \int \tau \frac{v_x^2}{v} dS,$$

expression qui est précisément la formule que donnent Mott & Jones ([16] p. 265) pour la conductivité statique des métaux polyvalents. On voit donc que, même pour ces métaux, les conductivités électrique et optique sont identiques lorsque $\omega \tau \ll 1$. Mais il faut remarquer que nos mesures ont été faites dans un intervalle

spectral tel que $\omega \tau$ varie de 1 à 8 environ ; nous sommes donc loin de la condition $\omega \tau \ll 1$.

Nous avons obtenu expérimentalement la conductivité optique à partir de la formule $\sigma_{\text{opt.}} = (c/2) (\lambda_{\tau}/\lambda_0^2)$, où

$$\lambda_{\tau} = 2 \pi c \tilde{\tau} = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{\lambda (k^2 - n^2 + \mathcal{P})}{2 n k}$$

$$= \lim_{\omega \rightarrow 0} \left[2 \pi c \int \frac{1}{1 + (1/\omega \tau)^2} \frac{v_x^2}{v} dS \right] / \left[\frac{1}{\tau} \int \frac{1}{1 + (1/\omega \tau)^2} \frac{v_x^2}{v} dS \right]$$

et

$$\lambda_0^{-2} = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{k^2 - n^2 + \mathcal{P}}{\lambda^2} \left[1 + \left(\frac{1}{\omega \tilde{\tau}} \right)^2 \right]$$

$$= \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{e^2 [1 + (1/\omega \tilde{\tau})^2]}{(2 \pi c)^2 \pi^2 \hbar} \int \frac{1}{1 + (1/\omega \tau)^2} \frac{v_x^2}{v} dS,$$

d'où

$$\sigma_{\text{opt.}} = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{2 e^2}{(2 \pi)^3 \hbar} \left\{ \left[\left(\int \frac{1}{1 + (1/\omega \tau)^2} \frac{v_x^2}{v} dS \right)^2 / \int \frac{1}{\tau} \frac{1}{1 + (1/\omega \tau)^2} \frac{v_x^2}{v} dS \right] + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{\omega^2} \int \frac{1}{\tau} \frac{1}{1 + (1/\omega \tau)^2} \frac{v_x^2}{v} dS \right\}.$$

D'après l'inégalité de Schwartz, nous avons

$$(24) \quad \left[\int \frac{1}{\tau} \frac{1}{1 + (1/\omega \tau)^2} \frac{v_x^2}{v} dS \right] \times$$

$$\times \left[\int \frac{\tau}{1 + (1/\omega \tau)^2} \frac{v_x^2}{v} dS \right] / \left[\int \frac{1}{1 + (1/\omega \tau)^2} \frac{v_x^2}{v} dS \right]^2 \geq 1.$$

Donc finalement,

$$\sigma_{\text{opt.}} \leq \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{2 e^2}{(2 \pi)^3 \hbar} \left[\int \frac{\tau}{1 + (1/\omega \tau)^2} \frac{v_x^2}{v} dS + \frac{1}{\omega^2} \int \frac{1}{\tau} \frac{1}{1 + (1/\omega \tau)^2} \frac{v_x^2}{v} dS \right],$$

soit, en réunissant les deux intégrales,

$$\sigma_{\text{opt.}} \leq \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{2 e^2}{(2 \pi)^3 \hbar} \int \tau \frac{v_x^2}{v} dS = \sigma_{\text{électrique}}.$$

Dans la formule (24), l'égalité n'a lieu que pour un temps de relaxation isotrope ; nous pouvons donc affirmer que pour un métal polyvalent comme l'indium la résistivité optique est nécessairement supérieure à la résistivité électrique. Il se pourrait donc que l'écart de 20 % constaté entre les deux conductivités s'explique, au moins en partie, par l'anisotropie du temps de relaxation.

Pour l'étain, nous avons trouvé aussi un écart entre conductivités optique et électrique de l'ordre de 25 %. Nous ne pensons pas cette fois que cela puisse venir de la présence d'une bande d'absorption au delà de 5 μ , car nos mesures ont été faites dans ce domaine avec une précision satisfaisante. Nous devons éliminer aussi les raisons venant d'une trop faible réflexion de nos couches, leur structure et leur aspect rendant cela peu vraisemblable. Par contre, la très forte anisotropie de l'étain, qui se retrouve dans nos couches, justifie le raisonnement que nous venons

d'employer d'une façon hypothétique pour l'indium. Il est donc probable que la différence entre conductivités optique et électrique est due principalement à l'anisotropie du temps de relaxation dans le réseau cristallin de l'étain.

CONCLUSIONS

Pour déterminer avec le maximum de précision les propriétés optiques de certains métaux dans l'infrarouge, nous avons été amené à orienter notre recherche dans trois directions principales : la préparation de ces métaux en couches minces, la mise au point d'un appareillage pour la mesure de l'indice complexe et enfin l'analyse exhaustive des résultats.

Préparation des couches minces métalliques. — Nous nous sommes donné deux critères de qualité. Le premier était évidemment que nos couches soient continues et optiquement planes. Le second était que la structure microscopique de ces couches soit identique ou quantitativement comparable à celle des métaux massifs correspondants. Notre étude, qui a porté sur des métaux aussi différents structuellement que le cadmium, l'indium, l'étain et l'antimoine, a mis en lumière l'importance :

a) d'un procédé bien déterminé de nettoyage du support sur lequel le métal vient se déposer ;

b) de la température de ce support ;

c) d'une très grande vitesse de dépôt, plusieurs centaines d'angströms par seconde, même pour une pression inférieure à 5×10^{-6} mm de mercure ;

d) du contrôle systématique par rayons X, microscopie électronique et même parfois microscopie optique.

Nos deux critères nous ont conduit à abandonner l'étude du cadmium, dont la « température de recuit » est inférieure à la température ordinaire, et de l'antimoine qui présente en couche mince, quelle que soit la méthode de préparation, une structure en « tuiles de toit », donc non plane.

Par contre, pour l'indium et l'étain, et ceci semble être valable pour de nombreux métaux, il existe des conditions de préparation donnant des couches optiquement planes bien cristallisées et orientées, et de résistivité égale, à quelques centièmes près, à celle du métal massif correspondant.

Mesure de l'indice complexe. — Nous avons réalisé, à la sortie d'un spectrophotomètre, un appareillage particulièrement soigné, destiné à faire des mesures de réflexion en incidence oblique. Notre méthode de mesure consistait à déterminer les valeurs de la réflexion pour une vibration parallèle au plan d'incidence, pour un certain nombre d'angles d'incidence. Elle nous a donné satisfaction pour l'indium et l'étain et sera utilisable pour les métaux de transition et les semi-métaux. Par contre, elle n'est pas assez précise pour des métaux trop réfléchissants comme les métaux nobles ou le cadmium.

Analyse des résultats. — Il s'agissait d'abord de tenir compte des effets venant de la structure particulière du métal en couches minces : effets de taille et orientation privilégiée. Il s'agissait ensuite de séparer divers phénomènes pouvant appa-

raître en même temps dans notre domaine spectral : effet photoélectrique, effets dus aux électrons libres, corrélation entre électrons. Nous y sommes parvenu d'une façon satisfaisante pour l'étain et l'indium. Ces deux métaux présentent simplement une originalité par rapport aux métaux les plus connus, les métaux nobles, celle d'avoir un temps de relaxation pour les électrons libres beaucoup plus petit. Nous avons donc pu calculer leur « résistivité optique » qui s'est révélée être légèrement supérieure (de 20 à 25 %) à leur résistivité électrique. Nous avons montré que cela pouvait s'expliquer par une anisotropie du temps de relaxation, assez probable pour ces métaux polyvalents.

Mr Abelès, Professeur à la Sorbonne, m'a proposé et a dirigé ce travail. Il m'a toujours donné les conseils et l'appui dont j'avais besoin. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie vivement l'équipe de Mr Croce dont les travaux sur la structure de mes couches furent indispensables à la réalisation de ce travail.

Je remercie enfin les divers services de l'Institut d'Optique qui m'ont toujours aidé de leur grande expérience.

RÉFÉRENCES

- [1] M^{me} M. GANDAIS, Thèse, *Rev. Opt.*, t. **40**, 1961, p. 101, 306, 462 et 562.
- [2] P. CROCE, M^{me} M. GANDAIS & A. MARRAUD, *Rev. Opt.*, t. **40**, 1961, p. 555.
- [3] F. ABELÈS, R. BURTIN & M^{lle} F. DOREL, *Jl Phys.* [8], t. **28**, 1962, p. 267.
- [4] M^{lle} F. DOREL, Thèse 3^{me} cycle, Paris, 1962.
- [5] S. JERIC, J. ROBIN & M^{me} S. ROBIN-KANDARE, *Jl Phys.* [8], t. **23**, 1962, p. 957.
- [6] G. P. MOTULEVITCH & A. A. SHUBIN, *Opt. i Spektr.*, t. **2**, 1957, p. 633.
- [7] G. A. CONDAS & F. O. WOOTEN, *Jl appl. Physics*, t. **32**, 1961, p. 323.
- [8] R. B. BELSER, *Jl appl. Etudes Physics*, t. **28**, 1957, p. 109.
- [9] M. GALTIER, Diplôme Etudes Sup., Paris, 1961.
- [10] H. L. CASWELL, *Jl appl. Physics*, t. **32**, 1961, p. 105.
- [11] H. L. CASWELL, *Jl appl. Physics*, t. **32**, 1961, p. 2641.
- [12] G. A. CONDAS, *Rev. sci. Instrum.*, t. **33**, 1962, p. 987.
- [13] R. W. VOOK, *Jl appl. Physics*, t. **32**, 1961, p. 1557.
- [14] P. CROCE, M^{me} M. GANDAIS & A. MARRAUD, *Rev. Opt.*, t. **41**, 1962, p. 136.
- [15] E. GREMER & E. RUEDL, *Zeits. Physik*, t. **151**, 1958, p. 487.
- [16] N. F. MOTT & JONES, H. Theory of metals and alloys, éd. Oxford Univ. Press, 1936.
- [17] V. G. PADALKA & I. N. SHKLYAREVSKI, *Opt. i Spektr.*, t. **11**, 1961, p. 527.
- [18] F. ABELÈS, *Rev. Opt.*, t. **31**, 1952, p. 127.
- [19] G. NOMARSKI, *Rev. Opt.* t. **24**, 1955, p. 29.
- [20] R. LENFANT, *Rev. gén. Electron.*, 1962, n° 186, p. 29.
- [21] J. STRONG, Procedures in experimental physics, éd. Prentice Hall, New York, 1938.
- [22] M^{lle} C. LESLOURDY, Diplôme Etudes Sup., Paris, 1961.
- [23] M^{lle} M.-L. THÈYE, Diplôme Etudes Sup., Paris, 1960.
- [24] R. BURTIN *C. r. Ac. Sc.*, t. **250**, 1960, p. 1998.
- [25] N. W. MORKOV & A. S. KHAIBIN, *Opt. i Spektr.*, t. **9**, 1960, p. 253.
- [26] I. N. SHKLYAREVSKI, A. A. AVDEYENKO & V. G. PADALKA, *Opt. i Spektr.*, t. **6**, 1959, p. 336.
- [27] K. FUCHS, *Proc. Cambridge phil. Soc.*, t. **34**, 1938, p. 100.
- [28] E. H. SONDEIMER, *Adv. Physics*, t. **1**, 1952, p. 1.
- [29] C. D. HODGMAN & al., Handbook of chemistry and physics, éd. Chemical Rubber Publ. Co, Cleveland, 1962-63.
- [30] B. CHALMERS, *Phil. Mag.*, t. **25**, 1949, p. 77.
- [31] H. PENDER & K. McILVAIN, Electrical engineers' handbook, 4^{me} éd. J. Wiley Inc., New York, 1950.
- [32] E. R. ANDREW, *Proc. phys. Soc.* [A], t. **62**, 1949, p. 77.
- [33] G. P. MOTULEVITCH & A. A. SHUBIN, *Ž. eksper. teor. Fiz.*, t. **44**, 1963, p. 48.
- [34] H. A. KRAMERS & W. HEISENBERG, *Zeits. Physik*, t. **31**, 1925, p. 681.
- [35] H. EHRENREICH & H. R. PHILIPP, Gen. Electric Res. Lab., Report n° 62-RL 3082 G, juillet 1962.
- [36] M. H. COHEN, *Phil. Mag.*, t. **3**, 1958, p. 762.
- [37] R. B. DINGLE, *Physica*, t. **19**, 1953, p. 311 et 729.
- [38] J. G. COLLINS, *Appl. sci. Res.* [B], t. **7**, 1958, p. 1.

- [39] R. E. PEIERLS, Quantum theory of solids, éd. Clarendon Press, Oxford, 1955.
- [40] R. N. GURZHI, Thèse, Acad. Sci. Ukraine, 1957.
- [41] H. SCHOPPER, *Zeits. Physik*, t. **132**, 1952, p. 146.
- [42] J. A. RAYNE, *Phys. Review*, t. **121**, 1962, p. 460.
- [43] M. I. KAGANOV & V. V. SLEZOV, *Ž. eksper. teor. Fiz.*, t. **5**, 1957, p. 1216.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

« Effet Mössbauer dans les substances magnétiques. »

Vu et approuvé :

Paris, le 30 Mai 1964

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Marc ZAMANSKY

Vu et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean ROCHE

FRIEDEL	T Physique des solides (Orsay).	CHEVAUGEON	T Botanique (Orsay).
M. JULIA	T Etudes des Moléculaires complexes.	KAHANE	T Mathématiques (Orsay).
LENDER	T Biol. Animale SPCN (Orsay).	SAMUEL	T Mathématiques ENS féminines.
MAGAT	T Physico-Chimie des radioéléments.	KOURGANOFF	T Astronomie (Orsay).
Mlle QUINTIN	T Electrochimie.	THIRY	T Mécanique céleste.
MONOD	T Chimie du métabolisme.	ABELES	T Physique SPCN.
BENOIT	T Physiol. animale (Orsay).	AMAT	T Physique PCB.
DE POSSEL	T Analyse numérique.	AUBOIN	T Géologie.
CHARLOT	T Chimie analytique.	M ^{me} BENOIT-GUEU- TAL	T Phys. Nucléaire et radioactivité (Orsay).
LEMÉE	T Ecologie Vég. (Orsay).	BOUGIS	T Biologie marine (Villefranche/Mer).
GUÉRIN	T Chimie MPC (Orsay).	BRUHAT	T Mathématiques MPC.
CHATELET M.	T Chimie PCB.	BRUNN	T Géologie historique (Orsay).
JEAN	T Physique Nucl. (Orsay).	CHABBAL	T Physique MGP (Orsay).
MATTLER	T Physique SPCN.	DEHEUVELS	T Mathématique Propé.
BERGERARD	T Zoologie (Orsay).	D'ESPAGNAT	T Physique théorique (Orsay).
BERTEIN	T Electronique (Orsay).	FURON	T Géologie SPCN.
BOUSSIÈRES	T Radiochimie.	M ^{me} GANS	T Génétique.
M ^{me} COUTURE	T Thermo. et Méca. Physique.	GENEVES	T Biologie végétale PCB.
ELLENBERGER	T Géologie des grandes régions du globe.	GUILBERT	T Physique (CUS Orléans).
FRANC	T Biologie animale PCB.	HUPE	T Pétrographie.
SCHNELL	T Botanique tropicale.	HOLLANDE	T Biologie générale.
STOLKOWSKI	T Physiologie végétale.	LIONS	T Analyse numérique.
ACHER	T Chimie Biologique.	MAITTE	T Chimie PCB.
BAUDOUIN	T Biologie animale PCB.	MEYER	T Physique propédeutique.
BEAUMONT	T Biologie animale SPCN.	NICOLAS	T Géologie appliquée.
BLAMONT	T Géophysique-ionosphère.	PANIGEL	T Biologie générale.
BOURREAU	T Botanique.	RAVIER	T Pétrographie.
CURIE D.	T Physique MGP.	ROSEAU	T Méca. théor. des fluides.
DURAND-DELGA	T Géologie.	ROUBINE	T Electronique.
FREON	T Chimie organique (Orsay).	SILBER	T Chimie PCB.
HELLER	T Physiol. végétale.	UEBERSFELD	T Electronique.
TORTRAT	T Calcul des Probabilités.	YVON	T Théories Physiques.
CAILLEUX	T Géologie SPCN.	HERVE	T Mathématiques.
MAGNAN	T Physique SPCN.	NERON	T Mathémat. MPC (Orsay).
DAUDEL	T Mécanique ondulatoire appl. à la chimie Théor. et à la Phys. Nucléaire.	M ^{me} PECKER-WI- MEL	T Astrophysique.
Mlle FOURCROY	T Biologie végét. SPCN.	BALKANSKY	T Physique MPC.
M ^{me} CHOQUET-BRU- HAT	T Mécan. Analytique et Méca. céleste.	LE CORRE	T Electricité.
Mlle VEIL	T Physiologie générale.	DELcroix	T Physique théorique (Orsay).
LWOFF	T Microbiologie.	GOURDIN	T Phys. Théor. des Hautes-Energies (Orsay).
SIESTRUNCK	T Mécan. Phys. et Expérim.	LEHMANN	T Phys. Exp. des Hautes Energies (Orsay).
LACOMBE	T Métallurgie des métaux Nucleaires (Orsay).	NATAF	T Physique nucléaire et radioactivité (Orsay).
BROCHARD	T Physique PCB (Orsay).	ECHALIER	T Biologie animale PCB.
CABANNES	T Mécanique générale.	BARRAUD	T Physiologie cellulaire.
LESIEUR	T Mathématiques I (Orsay).	LIORET	T Physiologie végét. Orsay.
MAZET	T Méca. générale (Orsay).	DARS	T Géologie struc. et Géol. appliquée.
CAIRE	T Géographie phys. et Géol. Dynamique.	CAMEFORT	T Botanique (agrégation).
COMOLET	T Mécanique des Fluides.	VICHNIEWSKY	T Mécanique industrielle.
CORABEUF	T Physiol. animale (Orsay).	BLAQUIÈRE	T Electronique (Orsay).
DELLOUE	T Physique de l'exosphère.	ARNOUS	T Physique théorique.
GORENFLOT	T Botanique II (Orsay).	TATIBOUET	T Chimie (CSU Orléans).
HOULLON	T Biologie animale PCB.	MALLIAVIN	T Mathématique propé. Orsay.
JULLIEN J.	T Chimie SPCN (Orsay).	GAUDEMAR	T Chimie Propéd.
MALGRANGE	T Technique Math. de la Physique (Orsay).	PEREZ V JORBA	T Phys. Exp. des Hautes énergies (Orsay).
OLIVIER	T Anthropologie.	DAVID	T Chimie (Agrég. Orsay).
NOZERAN	T Botanique II (Orsay).	BROUSSE	T Mécanique théorique.
BLANC-LAPIERRE ..	T Phys. ENS (Orsay).	RÖSCH	T Astronomie

Le Secrétaire Général..... R. POUILLAIN.

